

Dünnschicht-Kompositmembranen auf Basis von Polyurethanen für die organophile Nanofiltration

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Christian Kuhn

geboren in Duisburg

Lehrstuhl für Technische Chemie II
der
Universität Duisburg-Essen

Duisburg 2013

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2010 bis Dezember 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Mathias Ulbricht am Institut für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 10. April 2014

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Prof. Dr. Stephan Barcikowski
Vorsitzender: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Des Weiteren wurde die Arbeit in dieser oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.

Christian Kuhn

Duisburg, im Dezember 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für interessante Themenstellung, die Unterstützung und die wertvollen Diskussionen danken.

Herrn Prof. Dr. Barcikowski danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Der Firma CUT Membrane Technology GmbH danke ich für das zu Verfügung stellen der Ultrafiltrationsmembranen und Herrn Boukercha für seine REM-Aufnahmen.

Des Weiteren möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Technische Chemie II für die angenehmen Arbeitsbedingungen und hilfreichen Diskussionen danken. Besonderen Dank möchte ich Tobias Kallweit, Inge Danielzik, Roswitha Nordmann-Silberg, Anne Vaterrodt, Sven Behnke, Thorsten Pieper, Dominik Büning und Qian Yang für ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während dieser Zeit widmen.

Vor allem möchte ich mich bei meinen Freunden und allen, die ich während dieser Zeit kennengelernt habe, bedanken. Ohne ihre moralische Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ausdrücklicher Dank gilt meinem Vater und meiner Familie für ihre unerlässliche Unterstützung während dieser Zeit.

Inhaltverzeichnis

Erklärung	III
Danksagung	IV
Zusammenfassung	VIII
Abkürzungsverzeichnis.....	X
Symbolverzeichnis.....	XIII
Griechische Symbole.....	XV
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik.....	2
2.1 Organophile Nanofiltration	2
2.1.1 Einordnung	2
2.1.2 Transportmodelle.....	4
2.1.3 Einsetzbare Polymere und Membranen für die organophile Nanofiltration	8
2.1.4 Kommerzielle Nanofiltrationsmembranen	15
2.2 Polyurethane.....	16
2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen.....	16
2.2.2 Anwendungen von Polyurethanen in der Industrie	21
2.2.3 Membranen auf der Basis von Polyurethanen.....	23
3 Zielsetzung, Konzepte und Vorgehensweise	26
4 Experimenteller Teil	30
4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	30
4.1.1 ATR-FTIR-Analysen	30
4.1.2 NMR-Analysen	30
4.1.3 NCO-Gehaltbestimmungen	33
4.1.4 Hydroxylzahlbestimmungen der Polyole.....	33
4.1.5 Wassergehaltbestimmungen	35
4.2 Rezepturentwicklung von Polyurethanen.....	36
4.3 Rheometermessungen.....	38
4.4 Synthese der Polyurethane im Reaktor	41
4.5 Herstellung und Charakterisierung von Polyurethanfilmen	42
4.5.1 Herstellung von Polyurethanfilme	42
4.5.2 Charakterisierungen der Polyurethanfilme.....	44
4.5.3 Bestimmung der Hansenparameter.....	44

4.6	Herstellung von Nanofiltrationsmembranen	46
4.7	Charakterisierung der Membranstruktur	47
4.8	Konzentrationsbestimmung der verwendeten Farbstoffe	47
4.9	Charakterisierung der Membranen	49
4.9.1	Charakterisierung der Ultrafiltrationsmembranen	49
4.9.2	Charakterisierung der Membranleistung	50
5	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1	Etablierung der Membranherstellung und Prozessoptimierung	52
5.1.1	Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Katalysator und Rakeln ...	52
5.1.2	Einfluss der Lösungsmittel auf Ultrafiltrationsmembranen	62
5.1.3	Einfluss des Porenfüllers und der Stützmembran auf die Herstellung von Kompositmembranen	71
5.1.4	Einflüsse von Reaktionsmedien und Monomeren auf die Polymersynthese	78
5.1.5	Einfluss der Aushärtebedingungen	87
5.1.6	Vergleich der Polymersynthesen und Membranherstellung in verschiedenen Maßstabsgrößen	95
5.2	Effekte der Filtrationsbedingungen auf Polyurethanmembranen	99
5.2.1	Druckabhängige Flussmessungen	99
5.2.2	Konzentrationspolarisationsverhalten an Polyurethanmembranen	101
5.3	Maßgeschneiderte Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethan	102
5.3.1	Variation der Molmassen von PPG Polyol in Polyurethanen	102
5.3.2	Polyurethane mit unterschiedlichen Monomeren	109
5.3.3	Polyurethane mit variierten Triolen	115
5.3.4	Polyurethane mit variierten kurzkettigen Diolen	120
5.3.5	Polyurethane mit variierten aliphatischen Isocyanaten	125
5.4	Transportmechanismus von NF-Membranen auf Basis von Polyurethan ..	130
5.4.1	Analyse der Permeabilität von Polyurethan NF-Membranen	130
5.4.2	Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Membranen auf die Permeabilität	136
5.4.2.1	Einfluss von variierten Polyolgrößen in Membranen auf die Permeabilität	136
5.4.2.2	Einfluss von variierten Monomeren in Membranen auf die Permeabilität	137

5.4.2.3	Einfluss von variierten Triolen in Membranen auf die Permeabilität	139
5.4.2.4	Einfluss von variierten Diolen in Membranen auf die Permeabilität.....	140
5.4.2.5	Einfluss von aliphatischen Isocyanaten in Membranen auf Permeabilität	142
5.4.3	Einfluss der jeweiligen Lösungsmittel auf die Permeabilitäten von NF-Membranen	144
5.4.4	Analyse der Rückhalte von Farbstoffen durch Polyurethan NF-Membranen	147
5.4.4.1	Einfluss der Polyolgröße in Membranen auf den Rückhalt.....	151
5.4.4.2	Einfluss von variierten Monomeren in Membranen auf den Rückhalt	151
5.4.4.3	Einfluss von Triolen in Membranen auf den Rückhalt	154
5.4.4.4	Einfluss von kurzkettigen Diolen in Membranen auf den Rückhalt	157
5.4.4.5	Einfluss von aliphatischen Isocyanaten in Membranen auf den Rückhalt	159
5.5	Vergleich von neuen NF-Polyurethanmembranen mit kommerziellen Membranen.....	163
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	169
7	Literaturverzeichnis	172
8	Anhang.....	179
8.1	Abbildungsverzeichnis	179
8.2	Tabellenverzeichnis	188
8.3	Liste der Hansen Parameter	191
8.4	Liste der verwendeten Materialien	192
8.5	Zusätzliche Spektren, Daten und Rezepturprotokolle	193
8.6	Strukturen der verwendeten Monomere.....	195
8.7	Tabelle der Rezepturen der entwickelten Polyurethanen.....	196
8.8	Publikationsliste	198
8.9	Lebenslauf	199

Zusammenfassung

Für thermische Trennverfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen, wie wertvolle Katalysatoren oder Produkte aus einer Reaktionslösung, sind heutzutage energiesparende und effiziente Alternativen von großer Bedeutung. Solche Verfahren sind z.B. Nanofiltrationstechniken, bei denen spezielle Trennmembranen genutzt werden um die gewünschten Substanzen mit bestimmten Größen abzutrennen bzw. zurückzugewinnen. Einen interessanten und stetig wachsenden Anwendungsbereich stellt hierbei die organophile Nanofiltration von Produkten mit einem Molekulargewicht zwischen 200 bis hin zu 1000 Da aus organischen Lösungsmitteln dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen von vernetzten Polyurethanen mit Hilfe eines Reaktors durchgeführt; ferner wurde die Machbarkeit der Herstellung von Polyurethanmembranen im technischen Maßstab aufgezeigt. Für diese Ziele mussten Prozessparameter untersucht werden, dabei hatte beispielsweise die Temperatur einen großen Einfluss auf die Polymersynthese. Sie führte bei Abweichung von der Solltemperatur zu einem zeitlich verschobenen Gelpunkt. Dieser wurde ebenfalls durch die Katalysatorzugabe bei der exothermen Polyurethanreaktion beeinflusst. Durch die Verschiebung der Gelpunkte wurde die Reproduzierbarkeit von Schichtdicken der selektiven Trennschicht erschwert. Die In-situ-Beschichtung der reaktiven Rakellösung war daher die größte Herausforderung um defektfreie und ähnlich dicke Schichten zu erhalten. Die Gelpunkte variierten zusätzlich bei der Verwendung unterschiedlicher Monomere für die Polyurethansynthese. Aus diesem Grund musste für jede Komposition eine Gelpunktbestimmung erfolgen. In den meisten Fällen konnte ein Gelpunkt bei 30 bis 35 Minuten erreicht werden und ermöglichte damit die Umsetzung von Synthesen im großen Maßstab. Ein weiterer wichtiger Prozessparameter für die Polymersynthese war die Wahl des richtigen Lösungsmittels. Zum Beispiel ermöglichte der Einsatz von THF die variierte Polyurethansynthese mit polaren und aliphatischen Monomeren durch eine homogene Lösung mit anschließender Synthese des Polymers. Für die Herstellung neuer Kompositmembranen war es wichtig neben den bisher beschriebenen Parametern eine geeignete Stützmembran zu finden. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Ultrafiltrationsmembranen (PAN 10, PAN 400 und MPF-U20S) untersucht. Mit allen Membranen konnten Kompositmembranen auf Basis von Polyurethan hergestellt werden, dabei hatte PAN 400 die geringsten Transportwiderstände. Die Verwendung von Polyethylenglycoldi-

methylether 150 als Porenfüller konnte für die Kompositmembranherstellung erfolgreich etabliert werden und zeigte anders als Tetralin keine ungewünschte Phasenseparation. Schlussendlich konnten unter Einhaltung der Prozessparameter, wie Reaktionstemperatur und präziser Dosierung, erfolgreich Nanofiltrationsmembranen mit Hilfe eines Reaktors hergestellt werden.

Die Entwicklung maßgeschneiderter Membranen mit verschiedenen Rückhalten und Einsatzmöglichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln waren weitere Aufgaben in dieser Arbeit. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse zeigten, dass es möglich war auf Basis von vernetzten Polyurethanmembranen Rückhalte und Permeabilitäten gezielt maßzuschneidern. Durch Variation der Molmasse von Polyolen konnte der Rückhalt bzw. die Permeabilität von Polyurethanmembranen erhöht oder verringert werden. Dabei spielte der Vernetzungsgrad eine wichtige Rolle. Auch der Einsatz von polaren und aliphatischen Monomeren, wie Polyethylenglycol 200, Polytetrahydrofuran 250 und Dodecandiol, zeigte eine Beeinflussung des Quellverhaltens von Polymerfilmen in unterschiedlichen Lösungsmitteln, wodurch die Permeabilität variiert werden konnte. Der Rückhalt war dabei nicht ausschließlich von der Quellung des Polymers in den Lösungsmitteln abhängig, sondern auch von der Löslichkeit des zurückgehaltenen Moleküls. Aliphatische Polyurethane bzw. Polyurethane, deren polarer Anteil geringer war, zeigten generell einen höheren Rückhalt in Ethanol. In Toluol hingegen erwiesen sich polarere Polyurethane für einen hohen Rückhalt geeigneter. Der Einsatz von höher funktionalisierten Monomeren führte zu einer höheren Vernetzung im Polymer und somit zu einem erhöhten Rückhalt. Des Weiteren konnten durch Veränderung der Aushärtebedingungen die Eigenschaften und Leistungen der Membranen verändert werden. Längere Aushärtezeiten reduzierten die Permeabilität der Polymere in Lösungsmitteln. Durch Erhöhung der Aushärtetemperatur ließ sich der Rückhalt der resultierenden Membran steigern, wobei durch Reaktion von Isocyanaten mit Urethan und anderen Isocyanaten die Vernetzung erhöht wurde.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch eine gezielte Auswahl der Monomere und der Herstellungsbedingungen organophile Membranen auf Basis von Polyurethan maßgeschneidert werden konnten und die Möglichkeit besteht diese im Technikumsmaßstab herzustellen.

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexions-Fouriertransformations-Infrarot
-b-	-block-
CFIC	5-Chloroformyloxyisophtaloylchlorid
Cy-POSS	Cyclohexyl-Polyhedral Oligomeres Silsesquioxan
Da	Dalton
DBA	Dibutylamin
DCM	Dichlormethan
DCX	α,α' -Dichlor- <i>p</i> -Xylol
DEG	Diethylenglycol
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNF	4',5'-Dinitrofluorescein
EA	Ethylacetat / Essigsäureethylester
<i>et al.</i>	und andere
EtOH	Ethanol
GA	Glutaraldehyd
Ge	Germanium
GPU	Gaspermeationseinheit
HDI	Hexamethylendiisocyanat
H ₁₂ MDI	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
HTPB	Hydroxy-terminiertes Polybutadien
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IPA	Isopropanol, 2-Propanol
IPDI	Isophorondiisocyanat
JFA ED	Poly(ethylenglycol)bis(amin)
KOH	Kaliumhydroxid
LM	Lösungsmittel
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MEK	Methylethylketon, 2-Butanon
MeOH	Methanol

MPD	Metaphenyldiamin
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
NCO	Isocyanat
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
OHZ	Hydroxylzahl
PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Polyamidhydrazid
PAI	Polyamidimid
PAN	Polyacrylnitril
PANi	Polyanilin
PAT	Poly(aliphatische Terpene)
PCL	Polycaprolacton
PDDA	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PDMA	Polydimethylacrylamid
PDMS	Polydimethylsilan
PE	Polyethylen
PEEK	Polyether(etherketon)
PEG	Polyethylenglycol
PEGDME	Polyethylenglycoldimethylether
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PMMA	Polymethylmethacrylat
POSS	Polyhedral Oligomeres Silsesquioxan
POSS-H	H-terminiertes Polyhedral Oligomeres Silsesquioxan
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglycol
PPO	Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyloxid)
PPSU	Polyphenylsulfon
PPz	Polyphosphazen

PS	Polystyrol
PSf	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTHF	Polytetrahydrofuran
PTMSP	Poly-(1-trimethyl-silyl-1-propyne)
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PU	Polyurethan
RB	Rose Bengal
RED	Relative Energiedifferenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SB	Solvent Blue 35
SPEEK	Sulfoniertes Polyetheretherketon
SPPO	Sulfoniertes Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid)
SZ	Säurezahl
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TEOS	Tetraethylorthosilikat
THF	Tetrahydrofuran
TMP	1,1,1-Tri(hydroxymethyl)propan

Symbolverzeichnis

a	Verbrauch an KOH-Lösung bei der Titration der Probe [mL]
b	Verbrauch an Kaliumhydroxid-Lösung beim Blindversuch [mL]
c	Konzentration der Kaliumhydroxid-Lösung [mol/L]
C_{Titer}	Titer des Karl-Fischer-Reagenz
C_{Permeat}	Permeatkonzentration
C_{Feed}	Feedkonzentration
D	Diffusion
$D_{i,0}$	Diffusionskoeffizient
E	Einwaage [g]
f	Funktionalität (Anzahl der funktionellen Gruppen)
G'	Speichermodul [Pa]
G''	Verlustmodul [Pa]
G^*	komplexes Schubmodul [Pa]
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPU	10^4 barrer cm^{-1} , in SI-Einheiten: $7.50 \times 10^{-16} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
i	imaginärer Anteil
J_i	konjugierte Flüsse
L_{ij}	phänomenologischer Koeffizient
l	Membranquerschnittslänge
m_{NCO}	Einwaage der Isocyanatprobe [g]
m	Masse der Probe [g]
$m_{\text{gequollen}}$	Quellgewicht [g]
m_{trocken}	Trockengewicht [g]
NCO-Gehalt	Gehalt an NCO-Gruppen
OHZ	Hydroxylzahl des Polyols [mg KOH/g]
P	Permeabilität
Δp	Druckdifferenz [bar]
R	Gaskonstante [8,31451 J/K mol ⁻¹]
R_j	Rückhalt [%]
R_0	Radius der Hansensphäre
r_p	Porenradius
S	Entropie [J/K]
S_L	Löslichkeit

SZ	Säurezahl der Probe [mg KOH/g]
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
T_R	Reaktionstemperatur [K]
V	Verbrauch an KF-Reagenz [mL]
V_B	Verbrauch an Salzsäure der Blindprobe [mL]
V_P	Verbrauch an Salzsäure der Isocyanatprobe [mL]
x_A	Feedkonzentration von Komponente A
x_B	Feedkonzentration von Komponente B
X_i	konjugierte Kräfte
X_j	phänomenologische Kraft
y_A	Permeatkonzentration von Komponente A
y_B	Permeatkonzentration von Komponente B

Griechische Symbole

$\alpha_{A/B}$	Selektivität
$\gamma(t)$	Deformation [%]
γ_A	Deformationsamplitude [Winkel-%]
δ	Deformationswinkel
δ_D	dispersiver Anteil der Hansenparameter [MPa ^{1/2}]
δ_H	Wasserstoffbrückenanteil der Hansenparameter [MPa ^{1/2}]
δ_P	polarer Anteil der Hansenparameter [MPa ^{1/2}]
δ_{TOT}	summarischer Hansenparameter [MPa ^{1/2}]
ε	Porosität
η	Viskosität des Lösungsmittels
λ	Verhältnis zwischen dem Radius der gelösten Substanz und der Porengröße
μ_i	chemisches Potential
ρ	Massendichte der Membran
$\rho_{\text{Lösungsmittel}}$	Dichte des Lösungsmittels [g cm ⁻³]
ρ_{Polymers}	Dichte des Polymers [g cm ⁻³]
τ	Umwegfaktor
τ_A	Schubspannungsamplitude [Pa]
$\tau(t)$	Schubspannung zum Zeitpunkt t [Pa]
$\phi(r)$	Kräftepotential zwischen dem gelösten Stoff und der Porenwand bzw. der Membranoberfläche
$\Phi = T \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i X_i$	Verteilungsfunktion
ψ	Kristallinität

1 Einleitung

In Zeiten begrenzten Ressourcen sind nachhaltige Innovationen ein zukunftsweisender Schritt. Solche Technologien werden für diverse Bereiche, wie z.B. die Automobilindustrie^[1] oder den Flugzeugbau^[2], entwickelt und eingesetzt. Viele von ihnen beinhalten energiesparende Techniken, die auch in der chemischen Industrie relevant sind. Synthesen sollen auf diesen Gebieten möglichst mit Hilfe von Katalysatoren oder ungefährlichen Lösungsmitteln bzw. Chemikalien bei moderaten Bedingungen durchgeführt werden. Auch die Reinigung der entstehenden Produkte bzw. die Abtrennung der Nebenprodukte und Ausgangsstoffe sind meist nur mit teuren, energieintensiven Methoden, z.B. Rectifikation oder Extraktion, durchführbar. Durch Destillation kann eine Zersetzung des gewünschten Produktes erfolgen, was zu Verlusten in der Ausbeute führt^[3]. Eine alternative Trennmethode, die das Produkt vom Lösungsmittel bzw. Nebenprodukten oder Ausgangsstoffen trennt, stellt die organophile Nanofiltration dar, die unter milden Bedingungen ohne Additive mit hoher Energieeffizienz durchgeführt werden kann. Die Abtrennung von Katalysatoren^[4] und deren Wiedergewinnung ermöglichen eine kontinuierliche Reaktionsführung. In der pharmazeutischen Industrie^[5] ist die selektive Trennung des Produktes von der Reaktionslösung essentiell. Für die Petroindustrie^[6] hingegen ist die Trennung der einzelnen Erdölfraktionen und Schmieröle von Interesse. Jene Anwendungsbereiche stellen hohe Anforderungen an das Membranmaterial. Die Materialien müssen je nach Anwendung auch unter extremen Bedingungen stabil sein. So dürfen diese sich nicht im jeweiligen verwendeten Lösungsmittel auflösen. Zudem muss in manchen Fällen auch bei höheren Temperaturen^[7] und Drücken (bis zu 40 bar^[3]) Formstabilität gewährleistet sein. Für solche Bedingungen eignen sich Materialien keramischer Natur oder Polymere; allerdings existieren erst sehr wenige kommerzielle Membranen, die einerseits den Anforderungen gerecht werden und andererseits eine lange Laufzeit aufweisen. Polymere können gezielt synthetisiert oder modifiziert werden, um den geforderten Bedingungen zu entsprechen. Die Variationsmöglichkeiten sind vielfältig und eröffnen die Option Membranen für die organophile Nanofiltration mit einem MWCO (Molecular Weight Cut-Off) zwischen 200 und 1000 Da maßzuschneidern.

2 Stand der Technik

2.1 Organophile Nanofiltration

2.1.1 Einordnung

Das Anwendungspotential von Membranen ist vielseitig und für verschiedenste Trennprobleme in Betracht zu ziehen. Für die unterschiedlichen Trennaufgaben werden gezielte Membrantypen^[8] eingesetzt (siehe Tabelle 1). So z.B. kann die Separation von suspendierten Partikeln, Bakterien und Kolloiden vom Medium mit Mikrofiltrationsmembranen genutzt werden. Proteine, Viren und Makromoleküle können mit Ultrafiltrationsmembranen getrennt werden. Die Umkehrosmose separiert Ionen von Wasser und wird vor allem zur Meerwasserentsalzung^[9] eingesetzt. Zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose liegt die Nanofiltration. Das Molekulargewicht dieser Teilchen (in Da), die zu 90 % durch die Membran zurückgehalten werden, wird als die Ausschlussgrenze MWCO (Molecular Weight Cut Off) bezeichnet. Der Rückhalt R_j (%) wird dabei folgt definiert:

$$R_j(\%) = 1 - \frac{c_{\text{Permeat}}}{c_{\text{Feed}}} \quad (1)$$

mit der Konzentration des Permeats c_{Permeat} und der Konzentration der Feedlösung c_{Feed} .

Tabelle 1: Übersicht der Trennaufgaben.

Bereich	Trenngröße [Da]	Teilchengröße [μm]	Druckbereich [bar]
Mikrofiltration	> 500.000	> 0,1	0,2 – 2
Ultrafiltration	500.000 - 1.000	0,1 – 0,002	1 – 5
Nanofiltration	1.000 – 100	0,002 – 0,001	5 - 40
Umkehrosmose	< 100	< 0,001	10 - 100

Von der Mikrofiltration zur Umkehrosmose wird die definierte Porenstruktur in der Barrierenschicht immer dichter, bis die Definition einer Pore nicht mehr zutreffend ist und von einem freien Volumen die Rede ist. Dabei ändert sich das Trennprinzip von einem Größenausschluss zu einem Lösungs-Diffusions-Modell, auf dem auch die Gastrennung und die Pervaporation basieren. Bei der Trennung wird die Selektivität wie folgt definiert:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

mit der Selektivität $\alpha_{A/B}$, der Permeatkonzentration von Komponente A y_A , der Permeatkonzentration von Komponente B y_B , der Feedkonzentration von Komponente A x_A und der Feedkonzentration von Komponente B x_B .

Gaspermeationsmembranen^[10] sind für die Trennung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff von natürlichen Gasen, Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft und Methan von anderen Komponenten aus Biogas von Interesse. Bei der Pervaporation^[11] geht es um die Separation von zwei Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser von organischen Lösungsmitteln oder die Aromatentrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Grundsätzlich beruhen diese Trennmethoden auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gase oder Flüssigkeiten und den Diffusionsgeschwindigkeiten in/durch die Membran.

Die konventionelle auf Wasser basierende Nanofiltration ordnet sich zwischen der Ultrafiltration und Umkehrosmose an. Der Transportmechanismus liegt zwischen den Modellen des Poren-Fluss-Modell und des Lösungs-Diffusions-Modell. Die vorangegangenen Erkenntnisse der wässrigen Nanofiltration setzen den Grundstein für die organophile Nanofiltration, die in den letzten 20 Jahren an Bedeutung gewonnen hat.

2.1.2 Transportmodelle

Im Bereich der Nanofiltration werden die Transportmechanismen je nach chemischer Natur und Struktur des verwendeten Polymers komplexer. Faktoren, wie Löslichkeit bzw. Quellung und Porengröße bzw. freies Volumen des Polymers, tragen zu den Transportphänomenen bei. Der Transportmechanismus durch Nanofiltrationsmembranen kann dabei in drei Gruppen unterteilt werden^[3]:

1. Irreversible Thermodynamik
2. Poren-Fluss-Modell
3. Lösungs-Diffusions-Modell

Die erste Gruppe begründet den Transport über die irreversible Thermodynamik, die auf dem kontinuierlichen Abbau von freier Energie und ständiger Freisetzung von Entropie beruht. Der Entropiegewinn kann durch die Berechnung der Verteilungsfunktion ermittelt werden:

$$\Phi = T \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i X_i \quad (3)$$

mit den konjugierten Flüssen J_i , den Kräften X_i , der Temperatur T , der Entropie S und der Zeit t .

Durch Annahme eines Zustandes nahe dem Gleichgewicht kann eine lineare Relation zwischen Flüssen und Kräften erstellt werden:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (4)$$

dabei sind Proportionalitätskoeffizient L_{ij} und X_j die Triebkräfte, die auf das System wirken.

Auf dieser irreversiblen Thermodynamik basieren zwei Modelle, die denselben Ausgangspunkt annehmen und sich nur in der Definition der Triebkräfte unterscheiden. Während das Kedem-Katchalsky-Modell^[12] die Triebkräfte als Differenz des chemischen Potentials über die Membran betrachtet, nutzt das Spiegler-Kedem-Modell die Ableitung des chemischen Potentials. Ein anderer Ansatz wird mit der Maxwell-Stefan-Gleichung^[13] verfolgt und betrachtet das Kräftegleichgewicht zwischen den Triebkräften der Spezies i und den Reibungskräften der Spezies i zu allen anderen Spezies.

Der zweite theoretische Ansatz zur Beschreibung des Stofftransports durch Membranen ist das Poren-Fluss-Modell, dessen Grundlage die Hagen-Poiseuille-Gleichung ist. Es basiert auf der Annahme einer konstanten Konzentration von gelöster Substanz und Lösungsmittel über die Membran. Gleichzeitig wird eine Druckdifferenz über den Membranquerschnitt genutzt. Der Fluss kann mit der modifizierten Gleichung von Hagen-Poiseuille ausgedrückt werden, die Faktoren wie Porengröße, Porosität und Viskosität des Lösungsmittels berücksichtigt.

$$J_1 = \frac{\varepsilon r_p}{8\eta\tau} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (5)$$

Mit der Porosität ε , dem Porenradius r_p , der Viskosität des Lösungsmittels η , dem Umwegfaktor τ , Δp der Druckdifferenz und der Membranquerschnittslänge l .

In der organophilen Nanofiltration spielen Wechselwirkungen zwischen Membran und den transportierten Stoffen eine Rolle. Auf Grund der Verwendung von Lösungsmitteln (LM) kann die Quellung der Membran durch Absorption von LM Einfluss auf die Permeabilität bzw. den Fluss haben. Das einfache Poren-Fluss-Modell berücksichtigt diesen Einfluss nicht^[13]. Ein Beispiel für ein derartiges Poren-Fluss-Modell ist von Bowen *et al.* als Hybridmodell basierend auf der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung abgeleitet worden^[14]. Sie unterteilen den totalen Fluss des gelösten Stoffes in drei Anteile:

$$\text{Fluss} = \text{Diffusion} + \text{Elektromigration} + \text{Konvektion} \quad (6)$$

Der Diffusionsprozess wird durch einen Konzentrationsgradienten beschrieben, die Elektromigration wird durch ein elektrisches Potentialgefälle ausgedrückt und der letzte Anteil betrachtet die Konvektion des gelösten Stoffes mit dem totalen Volumenfluss. Umkehrosmose-Experimente zeigen, dass auch Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Membran einen wesentlichen Einfluss besitzen. Dies wird in zwei weiteren Poren-Fluss-Modellen – Oberflächen-Poren-Fluss-Modell^[15] und „Feinporöses“-Modell^[16] – beschrieben. Hierbei werden die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen gelösten Stoffen und dem Membranmaterial an der Grenzfläche sowie der kinetische Effekt des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels bei der Diffusion durch Poren betrachtet. Bei diesen Modellen wird der Diffusionsprozess über den Konzentrationsgradienten und die Konvektion des gelösten Stoffes über den gesamten Volumenfluss gesteuert. Das zuvor verwendete elektrische Potential bleibt in

diesen Modellen unberücksichtigt, da dieser Faktor in der Nanofiltration selten Bedeutung hat. Je nach Membranstruktur sind die jeweiligen Anteile für den Stofftransport verantwortlich. In porösen Membranen dominiert hauptsächlich der konvektive Anteil, wobei in dichten Membranen der Anteil des diffusiven Transportes größer wird.

Des Weiteren kann die Permeabilität mit anderen physikalischen Größen betrachtet werden, um Transportphänomene zu erklären. In der Nanofiltration sind die Poren sehr klein. Folglich stoßen die Moleküle weniger gegeneinander und mehr gegen die Porenwände. Die Größe des diffundierenden Partikels spielt dabei eine große Rolle und kann mit dem molaren Volumen verknüpft werden. Die Oberflächenenergie hat einen weiteren Einfluss auf die Permeabilität. Eine geringe Differenz der Oberflächenenergie zwischen Lösungsmittel und Membran kann den Fluss durch die Membran erhöhen^[17].

$$J_{LM} \propto \left(\frac{V_m}{\mu} \right) \left(\frac{1}{\gamma} \right) \quad (7)$$

Mit dem molaren Volumen V_m , der Viskosität des Lösungsmittels μ , der Oberflächenenergie zwischen Membran und Gas γ .

Die dritte Möglichkeit zur Beschreibung von Transportmechanismen in Nanofiltrationsmembranen ist das Lösungs-Diffusions-Modell. Anders als bei dem Poren-Fluss-Modell, bei dem die Pore zeitlich und örtlich klar definiert ist, wird im Lösungs-Diffusions-Modell von freien Volumenelementen ausgegangen, die als statistische Fluktuationen im gleichen Zeitraum erscheinen und wieder verschwinden. Die Definition des freien Volumenelements divergiert von der Pore, welche fest definiert ist, durch Ort und Zeit. Die Hauptantriebskraft in diesem Modell ist der Konzentrationsgradient. Die Teilchengröße (Lösungsmittel oder gelöster Stoff) wirkt sich dabei auf den entsprechenden Diffusionskoeffizienten aus^[8]. Je größer ein Molekül, das durch das Polymer diffundiert, desto geringer ist der Diffusionskoeffizient. Ein Fluss kommt nur zustande, wenn das freie Volumenelement gleich dem oder größer als das Molekül ist. Die Löslichkeit des Moleküls im Polymer ist in diesem Modell wichtig. Je größer die Quellung bzw. Absorption ist, desto größer wird auch die Permeabilität. Dieser Effekt der Quellung macht die Molekülgröße des diffundierenden Stoffes weniger wichtig. Die Permeabilität (P) ist folglich proportional zur Löslichkeit (S) und Diffusion (D)^[8].

$$P = S_L \cdot D \quad (8)$$

Ein weiterer Effekt tritt bei der Betrachtung von Absorptionsisothermen auf. In idealen Systemen verläuft das Diffusionsvermögen proportional zur Löslichkeit; nicht ideale Systeme sind glasartige Polymere und heterogene Typen von Membranen. Deren Absorptionsverhalten ist nicht linear und das Diffusionsverhalten sowie die Löslichkeit sind konzentrationsabhängig und verändern sich mit dem Druck. Der Druck ist über die Membrandicke konstant, da dichte Membranen wie Flüssigkeiten ihn übertragen. Das traditionelle Lösungs-Diffusions-Modell hat seine Grenzen und kann keine Kopplungseffekte zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel beschreiben. Unter Verwendung der ternären Maxwell-Stefan Gleichung^[18] kann das Modell erweitert werden. Der Hauptunterschied der vorherigen Grundmodelle bezieht sich auf den Druckgradienten. In diesem Modell wird der Transport des gelösten Stoffes durch das Polymer über die Diffusion mittels Diffusionskoeffizienten und die Konvektion mittels Reibungskopplungskoeffizienten und dem Lösungsmittelfluss ausgedrückt.

Bei Betrachtung der zuvor genannten Parameter haben noch zwei weitere Faktoren einen Einfluss auf die Permeabilität. Zum einem gilt es die Bildung von Clustern^[11] des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zu berücksichtigen, die die Mobilität von Molekülen durch die Membran verringern (1. Faktor). Die Moleküle können sowohl Dimere als auch Trimere bilden. Der Effekt der Clusterbildung hängt auch von der Natur des Polymers ab. Mit zunehmender Größe des Clusters der diffundierenden Komponenten nimmt der Diffusionskoeffizient ab.

Zum anderen ist die Kristallinität von Polymeren zu berücksichtigen. Polymere können eine sehr geringe Kristallinität (unter 0,1) haben. Der Einfluss auf die Permeabilität ist bei solchen Polymeren sehr gering. Polymere, deren Kristallinität wesentlich höher ist oder fast 1 beträgt, haben einen mitunter großen Einfluss auf die Permeabilität (2. Faktor)^[19].

$$D_i = D_{i,0} \frac{\Psi_c^n}{B} \quad (9)$$

mit der Kristallinität Ψ , der Konstante B und dem Diffusionskoeffizient $D_{i,0}$.



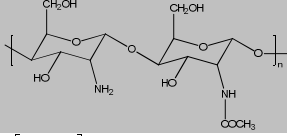


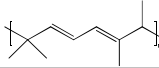
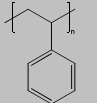

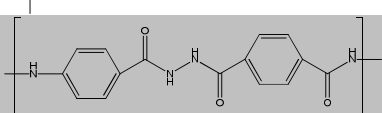
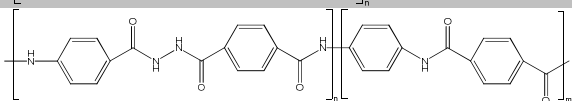
2.1.3 Einsetzbare Polymere und Membranen für die organophile Nanofiltration

Die Herstellung einer synthetischen Membran erfordert den Einsatz von Polymeren, die filmformende Eigenschaften besitzen, kommerziell erworben werden können oder sich ohne großen Aufwand kostengünstig herstellen lassen. Des Weiteren müssen sie chemisch resistent, mechanisch formstabil und thermisch stabil gegenüber den Herstellungsprozess- und den Anwendungsbedingungen sein. Für die organophile Nanofiltration bedeutet dies vor allen Dingen, dass sie unlöslich in organischen Lösungsmitteln bzw. resistent gegen die Komponenten in der Feedlösung sind. Die Löslichkeitsbeständigkeit wird von der chemischen Struktur eines Polymers bestimmt, zum Beispiel von aromatischen Gruppen, Imidgruppen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Vernetzungspunkten im Polymer.

Es gibt eine Vielzahl von Polymeren, die in anderen Bereichen wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder wässrige Nanofiltration eingesetzt werden und für die Herstellung von organophilen Nanofiltrationsmembranen eingesetzt werden könnten. Dabei sind diese Membranen selbststützend oder mit Hilfe eines Vlieses bzw. einer Trägermembran in Form einer Kompositmembran hergestellt^[3]. Polymere, wie PVA^[20] und Chitosan^[21, 22] (Derivate von Cellulose) sind durch Vernetzung mit Glutaraldehyd in organischen Lösungsmitteln stabil. Aus ihnen können Kompositmembranen für die wässrige Nanofiltration hergestellt werden. Auch Polyphosphazen^[23] (PPz), aromatische Polyamiddendrimere^[24] und Blockcopolymere^[25] können als Kompositmembranen für die wässrige Nanofiltration eingesetzt werden. Mit Hilfe von Blockcopolymeren, wie PS-*b*-PMMA, ist es möglich gezielt Porengröße und Porenverteilung einzustellen. Membranen aus Blockcopolymeren können zum Beispiel einen hohen Rückhalt von nahezu 100 % für Methylorange (327 Da) in Wasser mit hohen Flüssen haben^[26]. Polyacrylsäure (PAA), die mit Ethylenglycol vernetzt ist, und Poly(amidehydrazide)^[27] (PAH) können als Kompositmembran und aromatische Polyamide^[28, 29] (PA) als asymmetrische Membran für die Umkehrosmose^[30] genutzt werden. Aus Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) lässt sich eine Hohlfasermembran^[31] für die Gaspermeation und Ultrafiltrationsmembranen^[32] herstellen, die als Trägermaterial für die organophile Nanofiltration eingesetzt werden. Membranen auf Basis von Poly(aliphatischen Terpenen)^[33] (PAT) zeigen eine gute Stabilität in organischen Lösungsmitteln, wenn sie mit Maleinsäure thermisch vernetzt werden. Kompositmembranen, die thermisch behandelt werden, trennen fast 90 % des entwachsten Öls aus

einer MEK/Toluol-Mischung mit einer Permeabilität von 1,3 L/m²hbar und liegen am unteren Grenzbereich der organophilen Ultrafiltration.

Tabelle 2: Mögliche Polymere für die organophile Nanofiltration als asymmetrische Membran (A) und Kompositmembran (TFC).

Polymer	Abk.	Struktur	Membran-typ
Polyvinylidenfluorid ^[31, 32]	PVDF		A
Polyvinylalkohol ^[20]	PVA		TFC
Chitosan (Biopolymer) ^[21, 22]			TFC
Polyacrylsäure ^[24]	PAA		TFC
Polyphosphazen ^[23]	PPz		TFC
Poly(aliphatische Terpene) ^[33]	PAT		TFC
Polystyrol ^[26]	PS		TFC
Polymethylmethacrylat ^[26]	PMMA		TFC
Polyamidhydrazid ^[28]	PAH		TFC
Aromatisches Polyamid ^[28-30]	PA		A

Aus den Polymeren in Tabelle 2 können organophile Nanofiltrationsmembranen hergestellt werden. Polyimid (PI) besitzt durch die Imidgruppen und die aromatischen Gruppen eine Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln und ist damit ein sehr beliebtes Polymer für die organophile Nanofiltration. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von 280 bis 400 °C (T_g) und ist somit thermisch sehr stabil. Ebenso besitzt Polyimid eine gute mechanische Stabilität mit einer hohen Resistenz gegenüber organischen Lösungsmitteln. Polyimidmembranen aus Lenzing P84 wurden von White *et al.*^[34] mit einem nominalen MWCO von 230 bis 700 Da hergestellt. Polyimidkompositmembranen^[35], hergestellt mit einer emulgierten Matrimid-Lösung, zeigen hohe Permeabilitäten von 3,3 L/m²hbar in Isopropanol und einen Rückhalt von 98 % an Rose Bengal (RB), welches eine molare Masse von 1018 Da hat. Des Weiteren kann Polyimid auf verschiedene Arten modifiziert werden^[36], wodurch das Polymer vor allem in aprotischen Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, DMF) und chlorierten Lö-

lungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform, usw.) stabil wird. Thermisches Aushärten (ab 250 °C) macht das Polymer dichter und das freie Volumen nimmt ab. Durch diese thermische Vernetzung wird das Polymer lösungsmittelstabil. Weitere Vernetzungsmöglichkeiten sind die UV-Vernetzung und die chemische Vernetzung mit Diolen und Diaminen. Dadurch können Membranen hergestellt werden, die in DMF Permeabilitäten von 1 bis 8 L/m²hbar besitzen und einen MWCO-Wert von 250 bis 400 Da (PS) haben^[37]. Mit Polyelektrolyten kann eine chemische Vernetzung durch eine Reaktion von Carboxylatgruppen des Polyanions mit Amingruppen des Polykations erzielt werden.

Torlon® ist ein Polyamidimid (PAI). Membranen basierend auf diesem Polymer können mit HDI (Hexamethyldiisocyanat) vernetzt werden^[38]. Im Vergleich zu den anderen alternativen Vernetzungsmethoden ist dieses vernetzte Polymer thermisch stabiler als andere vernetzte Polyimide und zeigt zusätzlich sehr gute Rückhaltekurven im Nanofiltrationsbereich (300 Da, PS).

Ein weiteres Polymer ist das Polyacrylnitril (PAN). PAN ist beständig gegenüber einigen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol, Isopropanol, Toluol und Hexan. Es besteht die Möglichkeit bestehende asymmetrische PAN-Ultrafiltrationsmembranen mit Hilfe von ZnCl₂ und Tempern bei 110 °C zu Nanofiltrationsmembranen zu modifizieren^[39]. PAN ist nicht beständig gegen *N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO) und kann nur durch eine chemische Vernetzung resistent gemacht werden. Es ist möglich PAN mit Glycidylmethacrylat^[40] zu vernetzen und das Polymer somit stabil in DMF und NMP zu machen. Die resultierende Kompositmembran aus vernetztem PAN und PET benötigt keine Additive zur Lagerung und ihre Membranleistung beschränkt sich auf den organophilen Ultrafiltrationsbereich. Linder *et al.*^[41] haben unmodifizierte PAN/PET-Kompositmembranen in vielen einzelnen Preparationsschritten mit Natriummethoxid und Cyanurchlorid vernetzt. Die daraus resultierenden Membranen sind nicht in DMF, NMP und DMSO löslich oder quellend. Filtrationstests in DMF über 80 Stunden mit Kongorot (967 Da) zeigen einen Rückhalt von 99,9 % und eine Permeabilität von ungefähr 1,8 L/m²hbar.

Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein Elastomer, das ein Siloxan-Polymergrundgerüst mit Methylgruppen besitzt und bei ausreichender Vernetzung in allen organischen Lösungsmitteln chemisch stabil bleibt. PDMS wird aufgrund der niedrigen Polarität vorwiegend in unpolaren Lösungsmitteln verwendet. Die starke Quellung von PDMS

in organischen Lösungsmitteln kann durch Substituierung von Halogensgruppen am Silikon, wie 1,1,1-Trifluoropropyl-Gruppen^[42], unterdrückt werden. PDMS kann zusätzlich mit Hilfe einer Plasmabehandlung^[43] vernetzt werden. PDMS/PAN-Kompositmembranen können mit Toluoldiisocyanat (TDI) vernetzt und zur Trennung von entwachstem Öl von Methylethylketon/Toluol für die organophile Ultrafiltration eingesetzt werden^[44]. Aus PDMS kann eine PDMS/PI-Kompositmembran für die Trennung von Polyethylenglycolen (PEG) in ethanolischer Lösung entwickelt werden^[45], die einen MWCO von 1000 Da mit einer Permeabilität von ungefähr 5,4 L/m²hbar besitzt. Schmidt *et al.*^[46] haben PDMS/PVDF Kompositmembranen entwickelt, die mit Elektronen bestrahlt werden und für die Trennung von Maiskeimöl und PEG 1500 in Hexan, Toluol, Ethanol und Methanol konzipiert sind. Die durchschnittliche Permeabilität beträgt 3 L/m²hbar und Rückhaltewerte nahe des Nanofiltrationsbereiches von 1000 Da. Eine Modifikation ergibt einen MWCO von 800 Da und eine Permeabilität von 2,7 L/m²hbar in Toluol.

Aus Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (PPO) kann eine Kompositmembran^[47] hergestellt werden, die mit Aminvernetzern ein reduziertes Quellverhalten in diversen Lösungsmitteln aufzeigt und zum Beispiel in Ethylacetat einen Rückhalt von 91 % an Sudan IV (380 Da) und eine Permeabilität von 0,7 L/m²hbar aufweist.

Poly(1-trimethylsilyl)-1-propyn (PTMSP)^[48] ist ein hydrophobes, glasartiges Polymer mit sehr hohem freiem Volumen, welches als Kompositmembran aufgrund einer beachtlichen Quellung von ca. 66 % eine Ethanolpermeabilität von 0,2 L/m²hbar aufzeigt. Der Rückhalt beträgt beim negativ geladenen Farbstoff Remazol Brilliant Blue R (627 Da) 90 %.

Polyanilin (PANI) ist nicht nur ein stromleitendes Polymer^[49], sondern kann aufgrund seiner chemischen Natur auch für die organophile Nanofiltration genutzt werden. Die ersten Membranen aus PANI^[50] sind Hohlfasermembranen, welche einen maximalen MWCO von 350 Da (oligomere Polystyrol-Lösung) und eine Permeabilität von 1,5 L/m²hbar in purem Aceton aufweisen. Weiterhin können Kompositmembranen aus PANI mit α,α' -Dichlor-*p*-Xylol (DCX) oder Glutaraldehyd (GA) vernetzt werden, sodass die Membranen zusätzlich zu Aceton auch in Methanol, Ethylacetat, THF und DMF stabil sind^[51]. In Aceton sind die Permeabilitäten dieser modifizierten Hohlfasermembranen mit dem Vernetzer DCX (1,4 L/m²hbar) und mit dem Vernetzer GA (1,1 L/m²hbar) etwas niedriger, dafür liegt der Rückhalt von oligomeren PS mit einem

molaren Gewicht von 150 Da bei nahezu 100 %. Filtrationstests in DMF zeigen einen maximalen MWCO von 250 Da und eine Permeabilität um 0,5 L/m²hbar. Darüber hinaus ist es gelungen aus diesen Membranen Wickelmodule mit ähnlichen Membranleistungen herzustellen^[52].

Polyphenylsulfon^[53] besitzt eine höhere Glasübergangstemperatur ($T_g = 220\text{ °C}$) als Polysulfon oder Polyethersulfone und ist auch resistenter gegenüber Hydrolyse und Weichmachung oder auch Spannungsrissbildung bei einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln. Die asymmetrischen Polymermembranen zeigen in Methanol einen Rückhalt von Rose Bengal (1018 Da) um 80 % mit einer Permeabilität von ungefähr 0,2 L/m²hbar. Die Membran ist nicht stabil in Toluol und Aceton. Nach Exposition in Ethylacetat, Diethylether oder Isopropanol zeigen die Membranen schlechtere Leistungen in Methanol. Nur nach der Behandlung mit Hexan bleibt die Membranleistung unverändert.

Eine sehr interessante Möglichkeit Membranen für die organophile Nanofiltration maßzuschneidern ist der Einsatz von Polyelektrolyten. Mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDDA) und sulfoniertem Polyetheretherketon (PEEK) können beliebig viele Doppelschichten auf eine carboxylierte PAN-Membran aufgetragen werden^[54]. Es sind Variationen von 5 bis 20 Doppelschichten untersucht und mit der Membranleistung einer unmodifizierten Membran verglichen worden. Die Membranen sind mit verschiedenen Farbstoffen, die unterschiedliche Ladungen tragen, in Isopropanol getestet worden. Die Permeabilität nimmt mit zunehmender Anzahl an Schichten in allen Lösungsmitteln ab. Bei zweifach geladenen Farbstoffen, wie Rose Bengal (1018 Da) und Fuchsinäure (585 Da), zeigt schon eine fünffache Doppelschicht einen Rückhalt von nahezu 100 %. Das positiv geladene Kristallviolett zeigt gegenüber der unmodifizierten Membran einen leicht erhöhten Rückhalt bei allen Doppelschicht-Variationen. Auch in THF und DMF sind ähnlich hohe Rückhalte von fast 100 % vorhanden. Ähnliche Ergebnisse werden bei PDDA und PAA basierten Membranen erhalten^[55].

Tabelle 3: Die wichtigsten Polymere für die organophile Nanofiltration als asymmetrische Membran (A) und/oder Kompositmembran (TFC).

Polymer	Abk.	Struktur	Membran- typ
Polydimethylsiloxan ^[42, 43]	PDMS{		TFC
Polyimid (Matrimid®) ^[35]	PI		A, TFC
Polyimid (Lenzing P84) ^[34]	PI		A, TFC
Polyacrylnitril ^[39, 40]	PAN		A, TFC
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyloxid) ^[47]	PPO		TFC
Poly-(1-trimethyl-silyl-1-propyne) ^[48]	PTMSP		TFC
Polyanilin ^[49]	PANi		A
Polyphenylensulfon ^[53]	PPSU		A
Polyamidimid ^[38]	PAI		TFC
Polydiallyldimethyl-ammoniumchlorid ^[54]	PDDA		TFC
Sulfonierte Polyether-etherketon ^[54]	SPEEK		TFC

Die gezeigten organophilen Nanofiltrationsmembranen sind überwiegend Kompositmembranen. Die meisten Polymere sind in vielen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und werden zur Herstellung einer Rakellösung in DMF und NMP aufgelöst. Diese Rakellösungen werden auf einem Vlies gerakelt und in einem Nicht-Lösungsmittel ausgefällt. Eine Vernetzung, um eine Unlöslichkeit in DMF und NMP zu erzielen, wird in einem Nachbehandlungsschritt erzielt. In Tabelle 4 sind die Membranen noch einmal mit ihren Permeabilitäten aufgelistet. Die Permeabilitäten liegen für diverse Lösungsmittel zwischen 0,03 bis 28 L/m²hbar. Die zurückgehaltenen Moleküle haben dabei ein molares Gewicht von 150 Da (PS) bis 1018 Da (Rose Bengal).

Tabelle 4: Übersicht über die Membranleistungen von organophilen Nanofiltrationsmembranen.

Membran aus	Permeabilität [L/m ² hbar]	MWCO [Da]	LM
PMDS ^[45]	5,4	1000 (PEG)	EtOH
PPO ^[47]	0,7	380 (Sudan IV)	EA
PTMSP ^[48]	0,2	627 (Brilliant Blue R)	EtOH
PAN ^[41]	1,8	967 (Kongorot)	DMF
PI (Matrimid) ^[35]	3,3	1018 (RB)	IPA
PI ^[37]	1-8	250-400 (PS)	DMF
PANi ^[50]	1,5	350 (PS)	Aceton
PANi + DCX ^[52]	1,4	150 (PS)	Aceton
PANi + GA ^[52]	1,1	150 (PS)	Aceton
PANi + DCX ^[52]	0,5	250 (PS)	DMF
PPS ^[53]	0,2	1018 (RB, 80%)	MeOH
PDDA + SPEEK (5 Doppelsch.) ^[54]	2,0	585 (Fuchsinäure)	IPA
PDDA + SPEEK (5 Doppelsch.) ^[54]	2,9	1018 (RB)	IPA
PDDA + SPEEK (5 Doppelsch.) ^[54]	28	1018 (RB)	THF
PDDA + SPEEK (10 Doppelsch.) ^[54]	0,05	1018 (RB)	DMF
PDDA + PAA ^[55]	0,03	1018 (RB)	IPA

2.1.4 Kommerzielle Nanofiltrationsmembranen

Der Markt für die organophile Nanofiltration ist noch recht jung mit einem hohen Potential zur Entwicklung. Die Firma Koch Membrane Systems hat in den neunziger Jahren die hydrophobe SelRO[®] MPF-60 Membran^[3] mit einem MWCO von 400 Da in Aceton herausgebracht. Diese Membran ist nach einigen Jahren wieder aus dem Angebot genommen worden. Auch die Membran MPF-50 mit einem MWCO von 700 Da ist nicht weiter hergestellt worden. Bis heute wird die MPF-44 mit einem MWCO von 250 Da (Glukose) in Wasser vertrieben. Diese Membran soll in einer Vielzahl von Lösungsmitteln stabil sein, zum Beispiel in THF, 1,4-Dioxan, Acetonitril, Propylenoxid, Cyclohexan, Ethylacetat, Diethylether, Ketonen (z.B. MEK), Toluol, Xylol, chlorierten Lösungsmitteln, Kohlenwasserstoffen und wässrigen Mischungen mit niedrigem Anteil an Alkoholen. MPF-44 ist heutzutage immer noch als Flachmembran oder Wickelmodul erhältlich.

Die Firma Evonik vertreibt darüber hinaus verschiedene Reihen von organophilen Nanofiltrationsmembranen. Die hydrophoben Polyimidmembranen sind stabil in Alkoholen, Alkanen, Aromaten, Ethern, Ketonen und Estern. Es gibt vier verschiedene Membranen der Reihe Starmem[®], die bezüglich *n*-Alkanen (200 bis 900 Da) einen Rückhalt von 90 % in Toluol aufweisen. Die Starmem 120 besitzt einen MWCO von 200 Da, Starmem 122 einen von 220 Da, Starmem 228 einen von 280 Da und Starmem 240 einen von 400 Da. Eine weitere neue Reihe von Polyimidmembranen von Evonik ist kürzlich auf dem Markt erschienen: Die Membranreihe PuraMem[®] (MWCO 280 bis 600 Da), basierend auf Polyimid, welches geeignet ist für unpolare Lösungsmittel und das Diamin-vernetzte Lenzing P84[®] Polyimid namens DuraMem[®] (MWCO 150 bis 900 Da), welches sogar in DMF und NMP stabil ist^[36, 56].

Die Firma SOLSEP vertreibt seit Jahren Membranen mit verschiedenen nominalen MWCO-Werten zwischen 300 und 750 Da bei einem Rückhalt von 95 % für die organophile Nanofiltration. Die SOLSEP-169-Membranen^[57] weisen hohe Permeabilitäten für Aceton und Ethylacetat auf mit Rückhalten von 91 % für Erythrosin B (880 Da) in Aceton und 65 % für Viktoria Blau (506 Da) in Ethylacetat. Die Membran SOLSEP 3360 hat einen Rückhalt von 92 % für Erythrosin B (880 Da) in Ethanol. Des Weiteren ist die SOLSEP NF030306^[6], welche auf Silikon basiert, mit handelsüblichen Speiseöl (ca. 915 Da) getestet worden und zeigt gute Permeabilitäten in Ethanol und Aceton mit adäquaten Rückhalten von ungefähr 80 %. In den Lösungsmitteln

Cyclohexan und Hexan kann mit diesen Membranen nur ein geringer Fluss und Rückhalt an Speiseöl erhalten werden.

Ebenfalls sind keramische Membranen vom deutschen Hermsdorfer Institut für Technische Keramik auf dem Markt erhältlich. Die Membran besteht aus silylierten Titanoxid (HITK-T1)^[57] mit einem nominalen MWCO von 220 Da. Die Permeabilitäten in Methanol und Aceton betragen 0,4 L/m²hbar mit einem Rückhalt von 99 % für Viktoria Blau (506 Da) in Methanol und 97 % für Erythrosin B (880 Da) in Aceton.

2.2 Polyurethane

2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen

Mit einer Vielzahl von Polymeren ist es möglich organophile Nanofiltrationsmembranen herzustellen. Ein weiteres Polymer ist das Polyurethan. Die Bildung von Polyurethan basiert auf einer Polyadditionsreaktion von Isocyanaten (NCO) und Alkoholen, welche eine Funktionalität von zwei oder höher besitzen. In den meisten Fällen handelt es sich um eine katalysierte Reaktion. Katalysatoren können tertiäre Amine sein. Der Katalysator kann dabei entweder die Polyurethanreaktion über das Isocyanat oder den Alkohol aktivieren und lässt sich mit den zwei Mechanismen in Abbildung 1 beschreiben.

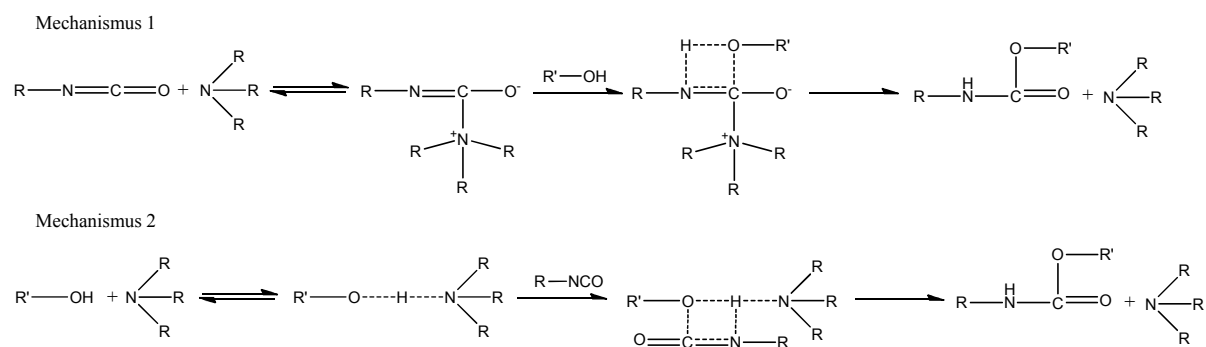


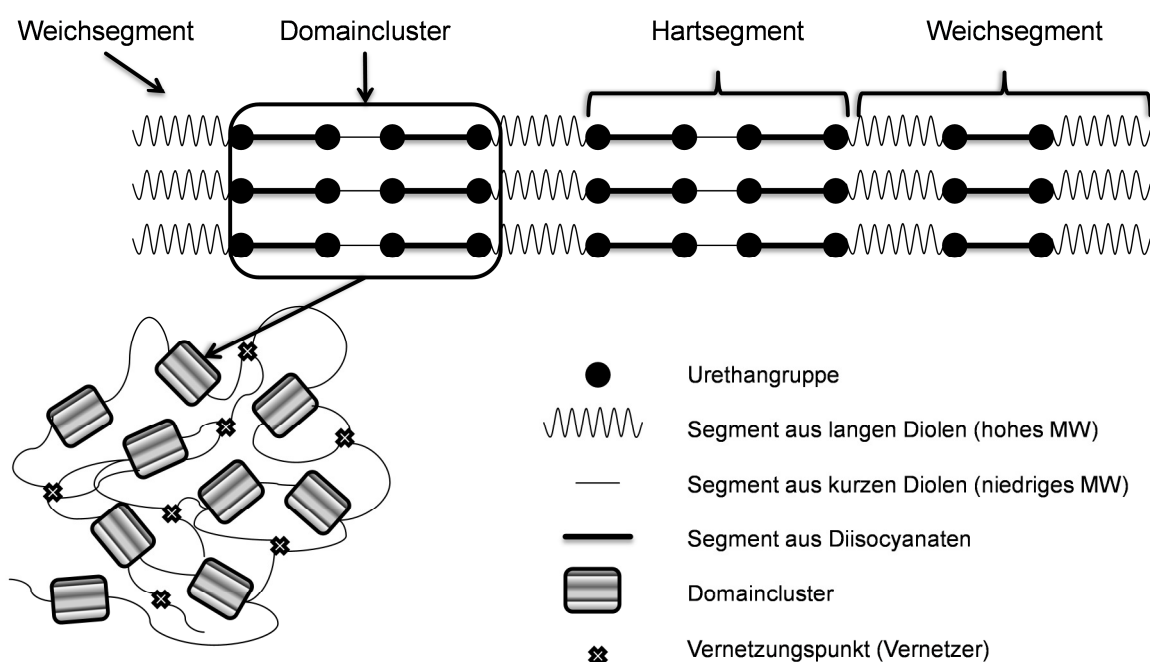
Abbildung 1: Mechanismen der katalysierten Polyurethanreaktion^[58].

Durch eine bestimmte Auswahl an Reaktanden können Vernetzungsgrad, Steifigkeit oder andere Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Isocyanate können auch mit anderen nukleophilen Reaktanden reagieren, wie zum Beispiel Carbonsäuren, Aminen, Halogenwasserstoffen, Oximen und Lactamen.

Tabelle 5: Beispiele für Reaktionsmöglichkeiten von Isocyanaten (NCO).

+ NCO	Reaktionsgleichung	Produkt
Alkohol	$\text{—NCO} + \text{HO—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—O—R}$	Urethan
Amin	$\text{—NCO} + \text{H}_2\text{N—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—NH—R}$	Harnstoff
Carbonsäure	$\text{—NCO} + \text{HOOC—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—R} + \text{CO}_2$	Amid
Oxim	$\text{—NCO} + \text{HO—N=C(R}_1\text{)(R}_2\text{)} \longrightarrow \text{R}_1\text{C(R}_2\text{)=N—O—C(=O)—NH—}$	Oximcarbammat

Polyurethane ähneln strukturell den Polyamiden und bestehen aus verschiedenen Teilstrukturen. Die primäre Struktur von Polyurethanen wird durch die Kettenlänge, Steifigkeit (Anteil an Hart- und Weichsegmenten), Verzweigung der Ketten und den Vernetzungsgrad beeinflusst. Polyurethan wird dabei in zwei unterschiedliche Segmente unterteilt^[59]. Das Erste ist das Weichsegment, welches durch flexible Molekülketten gebildet wird. Das Zweite ist das sogenannte Hartsegment bestehend aus steifen bzw. kurzen Molekülketten. Die steifen Molekülketten können miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken und Domaincluster bilden, die den kristallinen Teil des Polymers beschreiben. Diese Nahordnungswechselwirkung zwischen den Hartsegmenten zeichnet die Sekundärstruktur aus. Die Orientierung der Domaincluster und die Kettenformationen geben dem System eine tertiäre Struktur. Aromatische Gruppen leisten ebenfalls einen Beitrag zur Steifigkeit im Polymer.

**Abbildung 2: Schematische Primärstruktur (oben) und Superstruktur (unten links) von Polyurethanen^[60].**

Durch den Einsatz von ausgewählten Ausgangsstoffen kann die Struktur von Polyurethan verändert werden und die Eigenschaften je nach Anwendungsbereich gezielt modifiziert werden. Es gibt eine Vielzahl von Alkoholen bzw. Polyolen, die eingesetzt werden können. Über eine Polymerisation mit Epoxiden auf Basis eines höher funktionalen Alkohols als Startmolekül können andere Polyole mit unterschiedlichen Eigenschaften dargestellt werden.

Polyether bestehen aus den Bausteinen Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetraethylenoxid bzw. Tetrahydrofuran. Diese Ausgangsstoffe finden auch in Kombination Verwendung, wobei fast ausschließlich die Variation von Ethylenoxid und Propylenoxid in unterschiedlichsten Verhältnissen hergestellt werden. Mit Polyethylenglycolen wird die Hydrophilie^[61] erhöht bzw. mit Polypropylenglycolen die Hydrophobie und ermöglicht somit eine Einstellung dieser Eigenschaften. Auf Polyether basierende Polyurethane sind hydrolysebeständig, d.h. sie ändern ihre Eigenschaften nicht in wässrigen Medien und machen sie daher biokompatibel^[62]. Polyester, die eine Alkoholgruppe als Endgruppe besitzen, können auf Lactonen^[63] basieren, um einen unpolaren Charakter ins Polymer einzubringen. Außerdem sind aliphatische Polyester biologisch abbaubar und können auf Basis von Lactat die Biokompatibilität steigern^[64].

Ionomere mit kationischen, anionischen oder zwitterionischen Charakter zeigen in Polyurethan interessante Eigenschaften^[65], wie zum Beispiel die Kompatibilität zu biologischen Oberflächen und der Ionenbeweglichkeit (beispielsweise von Na^+ - und Li^+ -Ionen) durch das Polymer^[66]. Die Elastizität und Glasübergangstemperatur der Polyurethane kann durch Variation der Kettenlängen im Weichsegment eingestellt werden. Der Einsatz von Diolen mit Acrylat-Gruppen zur Bildung von vernetzten Polymeren bzw. Duroplasten erweitert die möglichen Einsatzbereiche von Polyurethanen^[67]. Duroplaste besitzen eine starke Kohäsion und eine gute Adhäsion. Polyurethane, die mit Poly(*N*-isopropylacrylamid)^[68] modifiziert werden, zeigen thermosensitive Eigenschaften.

Neben den Polyolen sind auch Variationen und Modifikationen der Eigenschaften durch die Verwendung unterschiedlicher Isocyanate möglich. Es sind aliphatische, alizyklische und aromatische Isocyanate erhältlich, die Einfluss auf die Hartsegmentbildung haben und somit Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Aus den verfügbaren Isocyanaten können lichtstabile und witterungsbeständige Polyisocyanurate^[69]

hergestellt werden (siehe Tabelle 6). Aus diesen hochfunktionellen Isocyanuraten lassen sich mit Hilfe von Alkoholen Präpolymere mit modifizierten Eigenschaften herstellen, wobei auch Allophanate und Isocyanate gezielt dargestellt werden können. Unter Verwendung von PEG können somit Isocyanate hydrophiliert werden.

Tabelle 6: Wichtige Reaktionen von Isocyanat und Urethan.

+ NCO	Reaktionsgleichung	Produkt
Isocyanat	$3 \text{ R}_1\text{—NCO} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{—N} \quad \text{C} \quad \text{N—R}_1 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \text{R}_1 \end{array}$	Isocyanurat
Urethan	$\text{—NCO} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—NH—C—O—R} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N—C—O—R} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{—NH—} \end{array}$	Allophanat
Harnstoff	$\text{—NCO} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—NH—C—NH—R} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N—C—NH—R} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{—NH—} \end{array}$	Biuret

Durch Einsatz von Wasser in der Rezeptur von Polyurethanen entsteht Kohlenstoffdioxid, welches als Treibmittel Zellen in der Polymermatrix hinterlässt und somit die Dichte des Polymers deutlich senkt. Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung von Polyurethanen ist die Methode der „Klick“-Chemie. Polyurethane mit Seitengruppen aus Alkinen können durch Azide verändert werden, wodurch Eigenschaften von Polyurethanen je nach Wahl der Azide und deren Alkylreste gezielt variiert bzw. vernetzt werden^[70].

Neben all diesen verwendbaren Monomeren werden noch Additive bei der Synthese eingesetzt^[60]. Phosphor- und halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid (PVC), machen Polyurethane flammresistent. Oxidationsbeständige Eigenschaften werden durch sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amine, wie 4,4'-Di-*t*-octyl-diphenylamin, erhalten. Farbgebende Pigmente können in das Polymer integriert werden. Mit Tetraalkylammoniumalkylsulfonat besitzen Polyurethane durch Erhöhung des Oberflächenwiderstandes antistatische Eigenschaften. Durch ungesättigte Polyester können Polyurethane lichtbeständig gemacht werden. Temperaturstabile Polyurethane werden durch Polyacrylate bzw. Acrylatharze erzielt. Des Weiteren werden Füllstoffe, wie Graphit oder Tonerde, eingesetzt, um das Polymer bzw. Material kostengünstiger herstellen zu lassen oder Eigenschaften, wie chemische

Beständigkeit, reduziertes Quellverhalten gegenüber Lösungsmitteln, erhöhte Steifigkeit, Zugfestigkeit und Flammbeständigkeit zu verbessern. Für die Änderung der Eigenschaften reichen schon 1 bis 5 Gew.-% Nanofüller basierend auf Nanosilikaten in der Polymermatrix^[71] aus. All diese Additive können in das Polymernetzwerk eingebaut werden und ändern die Löslichkeit bzw. Quellung des gesamten Polymers. Somit kann die Permeabilität und der Rückhalt modifiziert werden.

Der Herstellungsprozess von Polyurethanen ist mitbestimmend bei der makroskopischen Struktur. Es besteht die Möglichkeit eine „One-Shot“-Reaktion durchzuführen oder die einzelnen Komponenten durch Stufenpolymerisation gezielt nacheinander reagieren zu lassen. Bei der „One-Shot“-Reaktionsführung werden alle Komponenten zur gleichen Zeit dosiert. Hierbei muss beachtet werden, dass die einzelnen Komponenten ungefähr die gleiche Reaktivität für eine gleichmäßige molare Verteilung der Monomere besitzen. Der Vorteil dieser Reaktionsführung ist, dass kein zusätzlicher Dosierschritt benötigt wird. Trotzdem muss dieser Schritt zu einem bestimmten Zeitpunkt und möglichst schnell durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Komponenten später gleichmäßiger verteilt im Polymer vorliegen. Dies ist in einer Stufenpolymerisation nicht möglich. Die Präpolymerisation hat den Vorteil Komponenten so miteinander reagieren zu lassen, dass Hartsegment, Weichsegment oder Vernetzungspunkte gezielt entstehen können.

Darüber hinaus kann eine Polymerisation ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, wodurch die Komponenten schneller miteinander reagieren. Durch lösungsmittelhaltige Kompositionen können Präpolymere als letzten Prozessschritt zum Beispiel mit Diaminen reagieren, um die finale Eigenschaft zu erhalten. Einige Komponenten liegen auch als Feststoff vor und müssen gelöst werden, wofür ein Lösungsmittel unverzichtbar ist.

Interessant sind auch Ein-Komponenten-Systeme, die mit der Luftfeuchtigkeit aushärten. Mit selbstemulgierenden Isocyanat-terminierten Präpolymeren können Anwendungen im wässrigen Milieu durchgeführt werden. Diese Präpolymere besitzen in den Seitengruppen ionische Zentren, wie Ammonium, Sulfate oder Carboxylat-Gruppen, oder hydrophile Polyethergruppen. Emulsionen oder Dispersionen dieser Systeme können Mikro- oder Nanokapseln bzw. Mikro- oder Nanopartikel entstehen lassen^[72, 73].

Monomere, Additive und der Herstellungsprozess können die Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen modifizieren und Einfluss auf das jeweilige Endprodukt. Nehmen.

2.2.2 Anwendungen von Polyurethanen in der Industrie

Die Einsatzbereiche von Polyurethanen sind breit gefächert und werden wie in Abbildung 3 ersichtlich in die Zustandsformen *Schaumstoffe* und *zellfreie Polyurethane* unterteilt. Der Schaumstoff stellt dabei die gängigste Zustandsform dar und deckt den größten Teil des Bedarfs an Polyurethanen ab^[74]. Schaumstoffe werden mit Hilfe von Treibmitteln wie Wasser oder niedrig siedenden Alkanen hergestellt. Sie werden in mehrere Untergruppen unterteilt: Weichschaumstoffe, Hartschaumstoffe und Integralschaumstoffe. Diese einzelnen Untergruppen können je nach Anwendungsbereich noch weiter unterteilt werden. Für die Herstellung von Hartschaum werden polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) und Polyether mit einer molaren Masse von 300 bis 2000 g/mol eingesetzt. Die Weichschäume sind meist mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Polyolen mit einer molaren Masse von 1000 bis 6000 g/mol versetzt. Durch die zustandsformgegebenen Eigenschaften lassen sie sich für Polstermöbel, Matratzen^[75], Fahrzeugausstattung, Schalldämmung^[76], Kälte- und Wärmedämmung gut anwenden. Die zellfreien Polyurethane werden in massive Polyurethane, flächige Polyurethane und spezielle Polyurethane unterschieden. Spezielle Polyurethane^[60] können in Form von Fasern, Mikrokapseln, Gelen oder Organo-Mineralprodukten vorliegen.

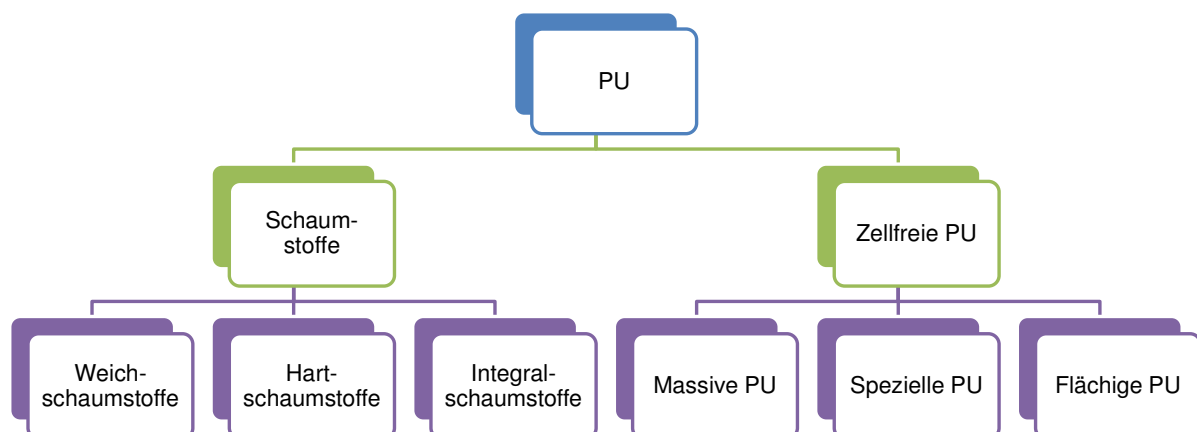


Abbildung 3: Zustandsformen der Polyurethane^[74].

Bei den massiven Polyurethanen handelt es sich um Gieß- und Sprühelastomere, thermoplastische Elastomere und Polyurethan-Kautschuk. Zu den flächigen Po-

lyurethanen zählen Lacke, Anstrichmittel, Beschichtungen, Klebstoffe und Bindemittel. Polyurethane als Beschichtungsmaterial^[74] finden unter anderem Anwendung in Arbeitsschutzbekleidung, im Auto als Unterbodenschutz, als atmungsaktives Kunstleder, Lackleder, Polsterleder, Regenbekleidung, Tragetaschen, Karton, Zelt-Überdächer und -böden. Dagegen kommen Gießelastomere als Heißgieß- oder Kaltgießelastomere vor. Für Bodenbeläge, Schalldämmung und Sicherheitsglas werden Kaltgießelastomere verwendet. Mit Heißgießelastomeren werden Rollschuhrollen, Zahnriemen und technische Membranen hergestellt, wobei technische Membranen auch mit einem Thermoplast hergestellt werden können. Lacke aus Polyurethanen sind für Oberflächen aller Art geeignet und finden als Korrosionsschutz, Metallic-Effekt oder Einbrennlacke Verwendung. Polyurethane eignen sich außerdem hervorragend für den Einsatz als Klebstoff. Die Klebekraft kann durch Wasserstoffbrückenbindungen, Reaktion der Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen oder Feuchtigkeitsspuren auf der Substratoberfläche ausgebildet werden. Abgesehen von reaktiven Systemen können auch thermoplastische Systeme in Form von Schmelzklebstoffen oder in schmelzbaren Polyisocyanato-Polyurethan Systemen eingesetzt werden.

Zu den speziellen Anwendungsbereichen gehören Medizin, Biotechnologie und Optik. In der Biotechnologie werden Enzyme auf Polyurethan immobilisiert^[77]. Für medizinische Anwendungen ist es möglich thermoplastische oder elastische Polyurethanen als Gipsverband^[78], künstliche Nieren (Blutdialyse)^[79] und Katheter zu verwenden. In der Optik werden optische Linsen aus Polyurethanen in Form von schwefelhaltigen Isocyanaten und Polythiolen, die einen hohen Brechungsindex aufweisen, verwendet^[80].

2.2.3 Membranen auf der Basis von Polyurethanen

Polyurethane eignen sich auch als Basis für Membranen in verschiedenen Anwendungsbereichen. In den letzten Jahren sind einige Polyurethanmembranen für die Gasseparation erforscht worden. Eine Membran bestehend aus PDMS/PEG-basierendem Polyurethan (55 µm) auf einem PVDF Substrat erreicht eine Selektivität von Propylen zu Stickstoff von 29,2 mit einer Permeation von 34,4 GPU (Gaspermeation-unit = $7.50 \times 10^{-16} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)^[81]. Polyurethane eignen sich auch für die Separation von O₂/N₂ und CO₂/N₂. Reddy *et al.*^[82] haben eine Nanokompositmembran (~225 µm) aus PDMS-PU mit variierten Konzentrationen aus POSS (Polyhedral Oligomeres Silsesquioxan) bzw. CyPOSS und POSS-H hergestellt. Die Permeabilität beträgt 2100 Barrer ($7,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) (2000 Barrer für CO₂, 550 Barrer für O₂, 250 Barrer für N₂). Die Selektivität für O₂/N₂ liegt zwischen 1,9-2,4 und für CO₂/N₂ zwischen 7,5-14,9. Membranen mit einer Trennschicht von 120 µm aus Polyurethan-Silika/Polyvinylalkohol^[83] mit 10 Gew.-% Silika-Anteil zeigen eine verbesserte Permeabilität von CO₂ (49,5 Barrer) und eine reduzierte Permeabilität für andere Gase (4,9 Barrer für CH₄ und 0,7 Barrer für N₂). Die Selektivität beträgt für CO₂/CH₄ 10,1 und für CO₂/N₂ 70,7.

Für die Meerwasserentsalzung ist eine Membran aus Polyamidurethan auf einer Polysulfonmikrofiltrationsmembran entwickelt worden, die einen typischen Salzurückhalt von 99,4 % mit einer Permeabilität von 0,64 L/m²hbar (Feed: 3,5 Gew.-% NaCl) und einen Borrückhalt von 92 % bei einem natürlichen pH-Wert von 7-8 zeigt^[84]. Das Polymer basiert auf der Grenzflächenpolymerisation von 5-Chloroformyloxyisophthaloylchlorid (CFIC) und Metaphenyldiamin (MPD).

Eine relative neue Technik ist die Pervaporation, die Lösungsmittelmischungen trennt. Sie ist interessant für Trennungen von Kohlenwasserstoffmischungen mit hohem und niedrigem aromatischem Anteil. Diese wird zum Beispiel eingesetzt zur Trennung von azeotropischen Mischungen, wie Methanol und Methyl-*tert*-butylether, oder zur Entfernung von Benzol und Chloroform aus Wasser. Polyurethane eignen sich hierfür auf Grund ihrer chemischen Natur und Struktur ausgezeichnet und besitzen eine hohe Affinität zu aromatischen, polaren und chlorierten Lösungsmitteln als zu anderen Lösungsmitteln^[85].

Wolinska-Grabczyk *et al.*^[86–89] haben sehr intensiv Membranen auf Basis von Polyurethan und Polyurethanharnstoff studiert. Sie beschreiben den Einfluss der Hart- und Weichsegmentlänge auf Polyurethanureamembranen. Diese Membranen, die aus 2,4-Toluoldiisocyanat (2,4-TDI), Polytetramethylenoxid oder Polybutyladipatdiolen sowie verschiedenen Diaminen hergestellt sind, haben einen Einfluss auf die Bildung der Hartsegmente. Deshalb kann die Permeabilität bzw. Selektivität von Benzol/Cyclohexan-Gemischen (0,4 zu 40,3 kg $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{h}$ bzw. 11,7 zu 3,2) gezielt variiert werden^[90]. Durch die Kombination aus Polyurethan und Tetraethylorthosilikat (TEOS) wird die Quellung gegenüber Membranen aus purem Polyurethan unterdrückt. Dadurch zeigen diese sogenannten Hybridmembranen eine verbesserte Selektivität von Benzol zu Cyclohexan^[91]. Der Fluss von den PU-TEOS-Membranen (PU:TEOS=1:1) beträgt 0,1 kg/ m^2h und die Selektivität beträgt 19 von Benzol zu Cyclohexan. Auf Hydroxy-terminierten Polybutadien basierende Polyurethanureamembranen (HTPB-PU) sind mit Divinylbenzol vernetzt und in eine Lösung von 2,5 Gew.-% Ethylacetat in Wasser vermessen worden, wobei die Selektivität zunimmt und der totale Fluss leicht abnimmt^[92]. Die beste Pervaporationsleistung liegt bei Studien von Polyurethanimiden und Polyureaimid vor. Sie gibt Informationen zu den Einflüssen von unterschiedlichen Diolen und Molekulargewichten des Weichsegments auf den Fluss und die Selektivität. Lochon *et al.*^[93] haben Polyetherurethanimide synthetisiert und zeigen, dass der Fluss von Ethanol und Ethyl-*tert*-butylether bei längeren Weichsegmenten zunimmt und die Selektivität abnimmt. Auch die chemische Natur des Diols hat Einfluss auf die Selektivität.

Polyurethane mit Polyether-Elementen zeigen eine bessere Selektivität als Polyurethane mit Polyestern. Von der Firma Bayer AG ist eine Polyurethanureamembran^[94] für die Pervaporation entwickelt worden, die auf Basis von Polyhexandioladipat, Isophorondiisocyanat und Isophorondiamin hergestellt worden sind. Pinho *et al.*^[95] haben vernetzte Polyurethane mit zwei Weichsegmenten aus Polypropylenglycol und Polybutadien hergestellt. Mit steigendem Polybutadienanteil werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hartsegmenten geschwächt, welches mittels IR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. Trotz geringerem Vernetzungsgrad bleibt die Quellung in Variationen von Ethanol-Wasser-Gemischen bei steigendem Polybutadienanteil gleich.

Über die organophile Nanofiltration auf Basis von Polyurethan ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Bis dato existieren nur vernetzte Polyurethanmembranen auf Polyacrylnitril als Trägermaterial, die gute Rückhalte von Dinitrofluorescein (422 Da, 75 % - 90 %) und Permeabilitäten (0,25 - 1,25 L/m²hbar) in Ethanol, Dichlormethan, Ethylacetat und Tetrahydrofuran zeigen^[96].

Membranen aus Polyurethan^[77, 97], die durch Ausfällung des Polymers hergestellt wurden, sind immer noch löslich in DMF und NMP. Durch den Einsatz von Vernetzern in der Polyurethansynthese kann eine lösungsmittelstabile Membran hergestellt werden. Diese kann nicht über eine Fällung hergestellt werden, sondern nur über ein „In situ“-Verfahren durch Reaktion und Beschichtung. Das Lösungsmittel verdampft während dieses Prozesses und es entsteht eine nicht-poröse Trennschicht. Die selektiven Trennschichten der Membranen variieren stark in Abhängigkeit der Herstellung von 3 bis ungefähr 225 µm. Die Permeabilitäten schwanken je nach Natur des diffundierenden Stoffes. Gase, wie CO₂ und Propylen, diffundieren schneller durch Polyurethan als N₂, O₂ und CH₄. Wasser und Cyclohexan fließen schlechter als Benzol, Ethanol, Ethylacetat und Dichlormethan durch Polyurethanmembranen.

Tabelle 7: Übersicht von Polyurethanmembranen.

Polymer	Typ	Permeabilität [L/m ² hbar]	Dicke [µm]	Permeabilität [µm L/m ² hbar]	Medium	S [-], R _i [%]
PA-PU	TFC	0,64	k.A.	k.A.	H ₂ O	99 % (NaCl)
PBA-PU-Urea	DF	0,47 (bei 1 mbar)	70	32,7	56% Benzol / Cyclohexan	5,8
TEOS-PU	TFC	0,12 (bei 1 mbar)	5-6	0,66	50% Benzol/ Cyclohexan	19
HTPB-PU	DF	0,26 (bei 1,8 mbar)	100	26	2,5% EA/H ₂ O	655
Polyetherurethanimid	DF	42,5 (bei 0,6 mbar)	35	1,3	20% EtOH/ETBE	3,5
Polyetherurethanimid	DF	0,7	35	0,02	20% EtOH/ETBE	4,9
IPDI-IPDA-Polyhexan- dioladipat	TFC	0,6 (bei 11 mbar)	~ 30	18	55% Benzol/ Cyclohexan	<0,5 % Cyclohexan
PPG-Polybutadien (44,2%)	DF	0,25 (bei 4 mbar)	60	15	10% EtOH/H ₂ O	1,9
PPG-Polybutadien (68,1%)	DF	>0,04 (bei 4 mbar)	60	2,4	10% EtOH/H ₂ O	3,7
Vernetztes PU	TFC	0,25 – 1,25	3	0,75 – 3,75	EtOH, DCM, EA, THF	70 – 90 % (DNF)

3 Zielsetzung, Konzepte und Vorgehensweise

Ziel

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung maßgeschneiderte Dünnschicht-Kompositmembranen für die organophile Nanofiltration. Die Membranen sollten Moleküle im Bereich von 200 bis 1000 Da zurückhalten und eine möglichst hohe Permeabilität aufweisen. Nach heutigem Stand der Technik existieren nur wenige kommerzielle Membranen und es muss erst getestet werden, ob diese für das jeweilige Trennproblem geeignet sind. In dieser Arbeit sollten Möglichkeiten eröffnet werden, um ein bestehendes Trennproblem gezielt zu lösen, d.h. Membranen möglichst gezielt für das jeweilige Problem herzustellen.

Für die Entwicklung der Dünnschicht-Kompositmembranen sollte eine Stützmembran bzw. Ultrafiltrationsmembran aus Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Stützmembran bestand selbst aus einer selektiven Trennschicht aus PAN im Ultrafiltrationsbereich und einem Vlies aus Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP). Dazu musste diese Membran mit einem dünnen Film aus Polyurethan beschichtet werden (siehe Abbildung 4). Die Polymerstruktur kann durch Einsatz von verschiedenen Monomeren variiert werden. Somit können die Eigenschaften der zu entwickelnden organophilen Nanofiltrationsmembran gezielt angepasst werden.

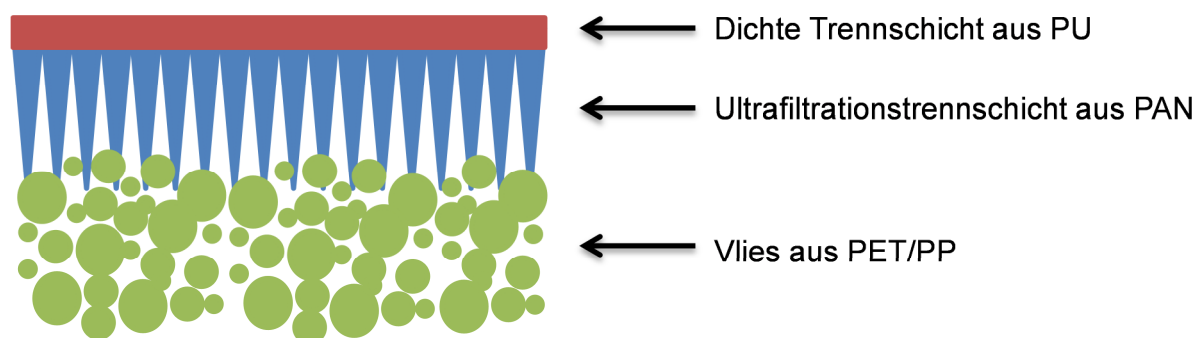


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Kompositmembran.

Bei dem zu entwickelnden Polyurethanen handelte es sich um ein vernetztes Polymer, welches über einen längeren Zeitraum aushärtet. Während der Beschichtung des Trägermaterials mussten die Poren auf der Oberfläche geschützt werden um eine Penetration der Polymerlösung in die Poren zu verhindern. Eine Penetration würde die Poren blockieren und den Fluss reduzieren. Die größte Herausforderung in dieser Arbeit bestand daher aus einem reaktiven Polymersystem in situ eine Be-

schichtung durchzuführen um eine Kompositmembran mit einer defektfreien Trennschicht herzustellen.

Des Weiteren sollte die Möglichkeit zur Herstellung von Kompositmembranen basierend auf Polyurethan im Technikumsmaßstab getestet werden. Dabei ging es um die mögliche Machbarkeit einer Herstellung von Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethan im größeren Maßstab.

Konzept

Die Trennprobleme wurden in dieser Arbeit auf Anwendungen bzw. Filtrationen von Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln beschränkt, wobei Farbstoffmoleküle im Bereich von 200 bis 1000 Da für die Filtrationstests eingesetzt wurden. Für die Auswahl an Lösungsmitteln wurden Lösungsmittel in Gruppen unterteilt (siehe Abbildung 5). Dabei wurde zwischen unpolar, schwach polar und stark polar unterschieden. Außerdem wurden die Lösungsmittelgruppen in aromatisch und assoziiert unterteilt. Für die Kategorien unpolarer und aromatischer Lösungsmitteln wurden Hexan und Toluol verwendet. Die anderen Gruppen wurden mit den Lösungsmitteln Ethylacetat (schwach polar), DMF, Acetonitril, NMP (stark polar) und 2-Propanol (assoziiert) abgedeckt. Mit diesen Lösungsmitteln war es möglich eine Vielzahl an Anwendungen und Trennproblemen abzudecken. Bei den Filtrationstests konnten verschiedene Farbstoffmoleküle eingesetzt werden, je nach Trennleistung der Membran oder betrachtetem System.

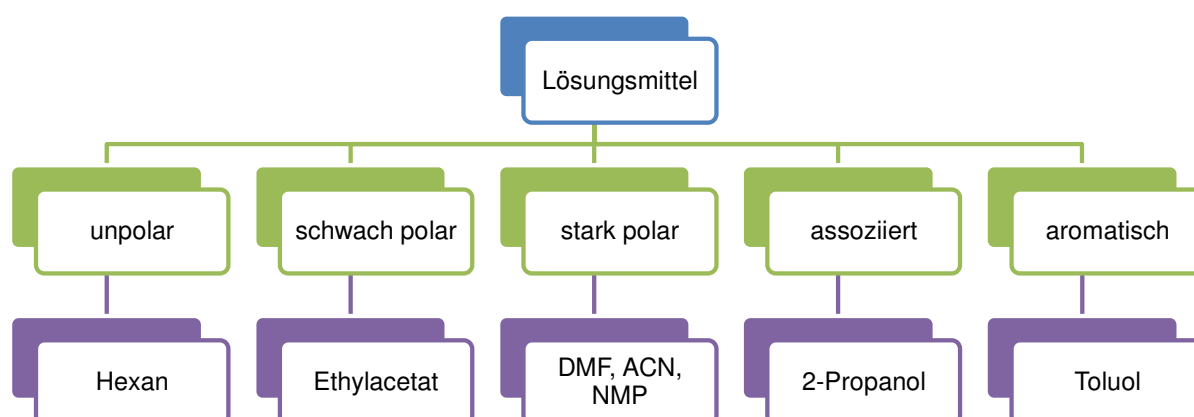


Abbildung 5: Einteilung der zu verwendenden Lösungsmittel in Gruppen.

Für die Entwicklung neuer Membranen auf Basis von Polyurethan wurden die eingesetzten Monomere systematisch variiert und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften des Polymers in Bezug auf Lösungsmittel und deren Trennleistung charak-

terisiert. Hierfür wurde zunächst das Konzept „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“ verfolgt. Somit sollten unpolare Komponenten affiner zu unpolaren Lösungsmitteln sein und aromatische Komponenten affiner zu aromatischen Lösungsmitteln.

Vorgehensweise

Der erste Schritt um eine Beschichtung eines porösen Trägermaterials mit einem reaktiven Polymersystem zu realisieren, war die Etablierung der Polymersynthese von Polyurethanen. Hierbei können die einzelnen Reaktionsparameter großen Einfluss auf das Herstellungsverfahren haben. Dazu wurden Variationen der Reaktionsbedingungen durchgeführt, die verschiedene Reaktionstemperaturen, Löslichkeit von Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln und die Bedingungen des Verdampfungsprozesses zur Membranherstellung umfassten.

Als zweiter Schritt mussten für die Herstellung der Kompositmembranen zuerst Ultrafiltrationsmembranen durch Flussmessungen in diversen Lösungsmitteln getestet werden. Anschließend wurden Kompositmembranen mit unterschiedlichen Porenfüllern hergestellt. Auf Basis der Messergebnisse wurden eine Ultrafiltrationsmembran und ein Porenfüller ausgewählt, die für die Herstellung von Kompositmembranen verwendet wurden.

Um die Herstellung von Kompositmembranen im Technikumsmaßstab zu realisieren, mussten Prozessparameter der Polymersynthese für einen Reaktor optimiert werden. Die Spezifikationen des Reaktors richteten sich nach den Prozessparametern, wie zum Beispiel dem Reaktionsvolumen für eine Rakellösung und den möglichst minimalen Dosierungen der Komponenten.

Als dritter Schritt wurden neue Polyurethane entwickelt, wobei die Monomere systematisch geändert wurden. Hierfür wurden verschiedene Monomere chemischer Struktur getestet. Aus den fertigen Rezepturen wurden dicke Filme hergestellt, um diese auf ihr Quellungsverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Aus den neuen Polyurethanen wurden Kompositmembranen hergestellt und deren Trennleistungen in Filtrationstests untersucht. Hierfür wurden diverse Lösungsmittel verwendet, die in erster Linie eine adäquate Quellung des Polymers aufwiesen, damit das Lösungsmittel durch das Polymer diffundieren kann um eine ausreichende Permeabilität zu gewährleisten. Das Rückhaltevermögen wurde in allen Fällen nur an

bestimmten Farbstoffen getestet, damit die vielen Einflussfaktoren der Polymerherstellung separat analysiert werden konnten.

4 Experimenteller Teil

4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der Ausgangsstoffe durch verschiedene Methoden beschrieben und mit den Herstellerangaben, insofern vorhanden, verglichen. Polyole wurden auf ihren Wassergehalt und ihre OH-Zahl überprüft, während Polyisocyanate wurden auf ihren NCO-Gehalt und ihre Funktionalität geprüft. Komponenten, die für das Weichsegment im Polymer verantwortlich sind, wurden noch mit IR-Methoden charakterisiert.

4.1.1 ATR-FTIR-Analysen

Von den Ausgangsstoffen wurden die Polyole und die Isocyanurate (HDI-Trimer) mittels IR-Spektroskopie charakterisiert, um später qualitative Aussagen über die strukturelle Eigenschaft der Polyurethanfilme treffen zu können. Hierbei sind die charakteristischen Banden der einzelnen Komponente interessant, die sich im Polymer wiederfinden. Die Komponenten wurden mit dem Gerät 3100 FT-IR Excalibur der Firma Varian (MCT Detektor, Ge-Kristall, ATR-Aufsatz Miracle) bei Raumtemperatur gemessen.

4.1.2 NMR-Analysen

Von den polymeren Isocyanaten wurden ^1H -NMR-Spektren mit dem Gerät Bruker DMX-300 (Messfrequenz 300 MHz) bei 25 °C unter Verwendung von deuteriertem Chloroform aufgenommen. Mit den so erhaltenen Spektren konnte die Funktionalität der Polyisocyanate bestimmt werden. Sie entspricht der Anzahl an Isocyanatgruppen. Durch das Integral der Signale von Wasserstoffatomen an einer benachbarten Isocyanatgruppe und das Integral der Signale von Wasserstoffatomen einer funktionellen Gruppe, die unabhängig von der Isocyanatgruppe ist, wurde die Funktionalität eines Isocyanates bestimmt.

Um die Funktionalität des vorliegenden polymeren MDI zu überprüfen wurde das Flächenintegral der aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7,0 - 7,5$ ppm (Bereich A) in Abbildung 6 mit dem Flächenintegral der aliphatischen Protonen bei $\delta = 4,2 - 4,4$ ppm (Bereich B) in ein Verhältnis gesetzt, wobei das Integral der aromatischen Protonen im Nenner steht.

$$f = \frac{\int_{7,0}^{7,5} A}{\int_{4,2}^{4,4} B} = \frac{1,00}{0,35} = 2,86 \quad (10)$$

Aus den gemessenen Flächenintegralen konnte dann die Funktionalität von 2,86 berechnet werden. Die Funktionalität des Voranats M600 (PMDI) wich somit von den Herstellerangaben (2,85) nur geringfügig ab.

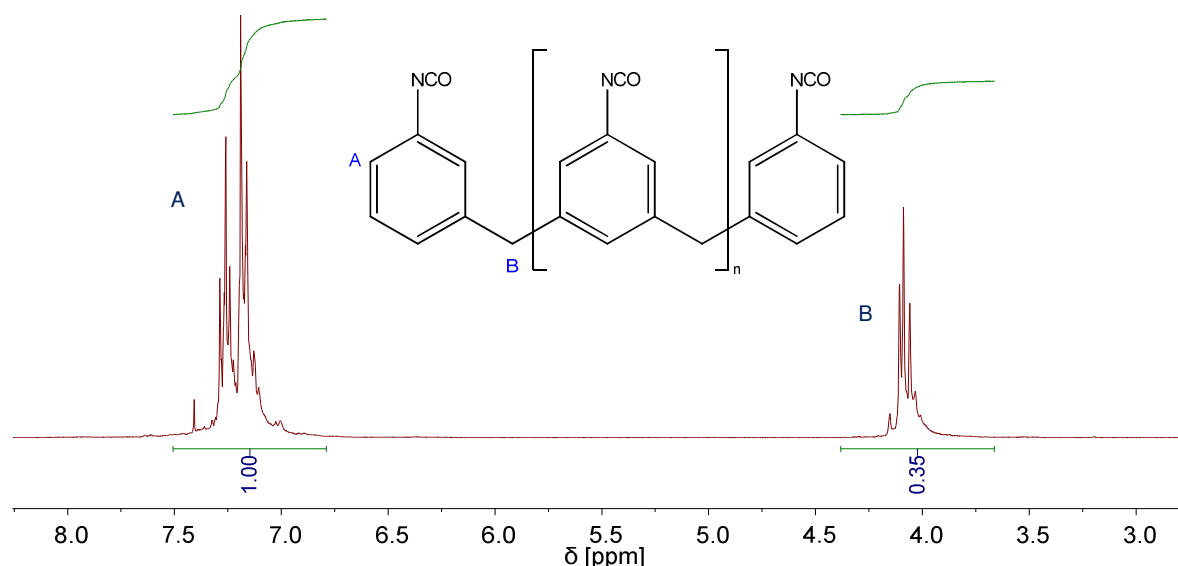


Abbildung 6: Bestimmung der Funktionalität mittels ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von Voranats M600 in CDCl_3 .

Das Hexamethylendiisocyanat (HDI) kann zu einem Trimer cyclisieren, wodurch die Anzahl an Isocyanatgruppen im Molekül (Funktionalität) von zwei auf drei steigt. Durch weitere Polymerisation endständiger Isocyanatgruppen von zwei oder mehreren HDI-Trimeren sind mehr Protonen in Nachbarschaft zu einer Isocyanuratgruppe (drei Gruppen pro HDI-Trimer) als Protonen in der Nähe an Isocyanatgruppen im Molekül. Entsprechend der Abbildung 7 wurde bei den aliphatischen Isocyanaten das Integral der benachbarten Wasserstoffatome der Isocyanuratgruppen bei $\delta = 3,7 - 4,0$ ppm (Bereich A) mit dem Integral der benachbarten Wasserstoffatome der Isocyanatgruppe bei $\delta = 3,1 - 3,4$ ppm (Bereich E) verglichen. Aufgrund der trimeren Grundeinheit des Isocyanates wurde der Quotient aus den Integralen mit 3 multipliziert.

$$f = \frac{\int_{3,7}^{4,0} A}{\int_{3,1}^{3,4} B} = \frac{1,03}{1,00} \cdot 3 = 3,1 \quad (11)$$

Die Funktionalität von Desmodur N3600 betrug somit 3,1 und war mit den Herstellerangaben identisch.

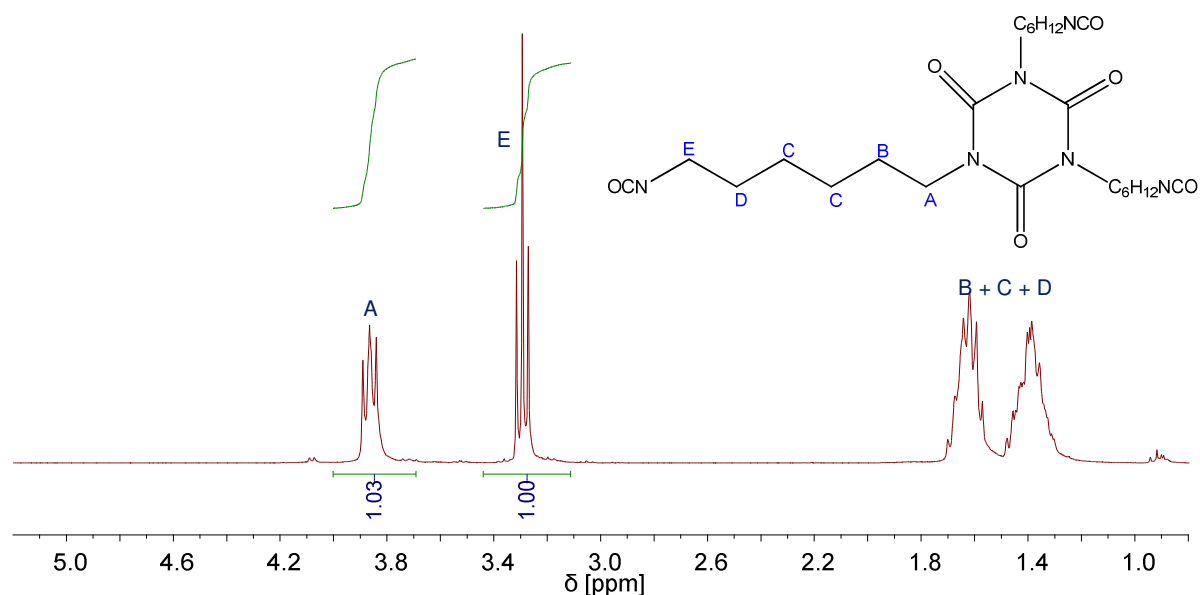


Abbildung 7: Bestimmung der Funktionalität mittels ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von Desmodur N3600 in CDCl_3 .

Beim Bayhydur 304 war die Verteilung der Signale gemäß Abbildung 8 gegenüber dem Desmodur N3600 etwas abweichend. Das hydrophilierte Isocyanat besaß eine Polyethylenglycol-Seitengruppe mit einer endständigen Methoxygruppe, welche im NMR durch ein Signal bei 3,6 ppm erkennbar war. Dieses Signal kann mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppe (F) am benachbarten Isocyanat verglichen werden, da die Anzahl der Gruppen des Ethylenglycols in jedem Polymer gleich waren. Aus diesem Vergleich der Integrale resultierte eine Funktionalität von 3,78, die mit der Herstellerangabe von 3,8 identisch war.

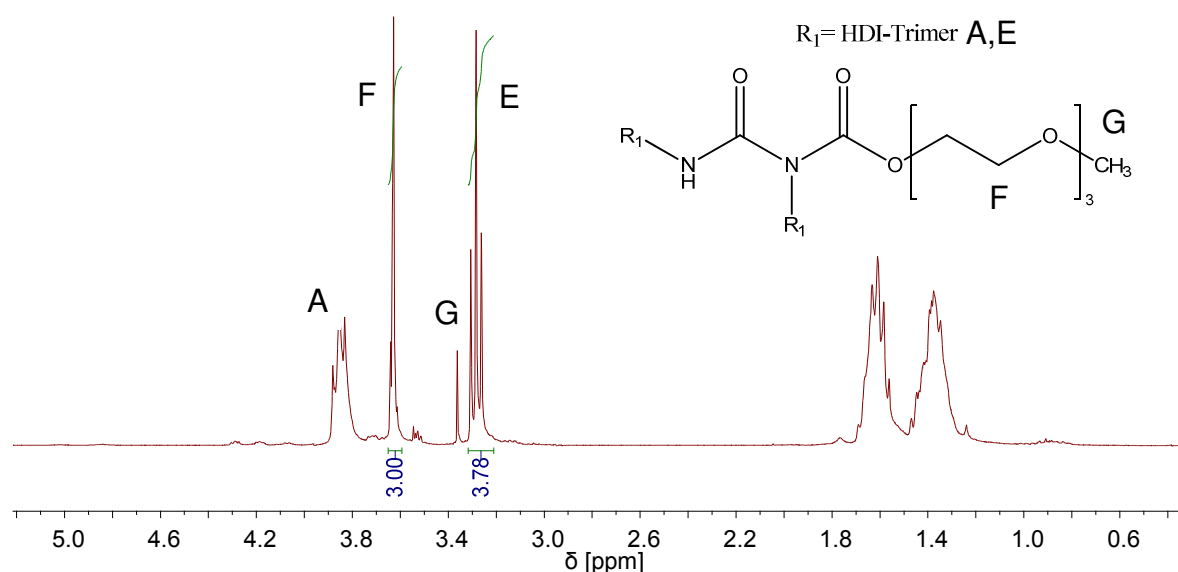


Abbildung 8: Bestimmung der Funktionalität mittels ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von Bayhydur 304 in CDCl_3 .

4.1.3 NCO-Gehaltsbestimmungen

Mit der Bestimmung des Isocyanatgehaltes wurde die Konzentration der freien Isocyanatgruppen ermittelt. Die Durchführung erfolgte nach DIN EN ISO 11909^[98]. Zunächst wurde eine Menge Polyisocyanatprobe von 0,2 bis 0,5 g in einem Einwegbecher eingewogen und mit ca. 20 mL THF vermischt. Die Probe wurde in das automatische Titrationsgerät T90 von Mettler Toledo eingespannt und mit einer pH-Elektrode (Sensor DG; 115-SC) versehen. Bei der Vermessung der Probe wurde mit der Dosierung von 10 mL 1 M Dibutylaminlösung in Toluol begonnen. Die Lösung wurde 5 Minuten lang homogenisiert. Anschließend erfolgte eine Handdosierung von 20 mL Ethanol und eine Titration mit 1 M Salzsäure, wobei überschüssiges Dibutylamin (DBA) zurücktitriert wurde. Es wurden Blindproben und Isocyanatproben mit Mehrfachbestimmungen vermessen. Durch den gemessenen Verbrauch an Salzsäure in der Probe und in der Blindprobe konnte mit der nachfolgenden Formel 12 der NCO-Gehalt berechnet werden:

$$\text{NCO-Gehalt} = \frac{V_B - V_P}{m_{\text{NCO}}} \times 4,2 \quad (12)$$

mit V_B dem Verbrauch an Salzsäure der Blindprobe (in mL), V_P dem Verbrauch an Salzsäure der Isocyanatprobe (in mL) und m der Einwaage der Isocyanatprobe (in g).

Tabelle 8: NCO-Gehalt der verwendeten Isocyanate.

Isocyanate	NCO-Gehalt [%]	NCO-Gehalt laut Hersteller [%]
Vorانات M600	30,3 ± 0,8	30,3
HDI	49,7 ± 0,5	49,9
IPDI	37,7 ± 0,7	37,8
H₁₂MDI	31,8 ± 0,7	32,0
Desmodur N3600	22,9 ± 0,4	23,0
Bayhydur 304	18,2 ± 0,3	18,2

4.1.4 Hydroxylzahlbestimmungen der Polyole

Die Hydroxylzahlbestimmung wurde nach DIN 53240-2^[99] durchgeführt. Sie ist ein Maß für die Konzentration der freien Hydroxylgruppen in einem Alkohol und wird als KOH-Gehalt bezeichnet. Hierzu erfolgte die Acetylierung eines Polyols oder Polyolsystems mit Essigsäureanhydrid, wobei das überschüssige Essigsäureanhydrid mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert wurde. Die Einwaage E (in g) richtete sich dabei an die zu erwartende Hydroxylzahl (OHZ).

$$E = \frac{300}{\text{OHZ}} \quad (13)$$

Für die Bestimmung wurde die Probe in einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit Stopfen eingewogen. Darauf wurden 30 mL Katalysatorlösung, bestehend aus 1 % 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in NMP und 10 mL Acetylierungsgemisch aus 10 % Essigsäureanhydrid in NMP, hinzugegeben. Bei einer inhomogenen Mischung wurde solange erwärmt bis das Polyol vollständig gelöst war. Die entstandene homogene Lösung wurde für mindestens 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei Polyolen, die sekundäre OH-Gruppen besitzen, wurden die Reaktionszeiten um mindestens 60 Minuten erhöht. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 3 mL entionisiertem Wasser abgebrochen und für mindestens weitere 12 Minuten gerührt. Mit etwas 2-Butanon wurden der Stopfen und die Glaswand des Kolbens gespült. Anschließend wurden ein paar Tropfen der 1 %igen Indikatorlösung aus Phenolphthalein in NMP hinzugefügt. Die Titration erfolgte mit 0,5 M methanolischer KOH-Lösung gegen Phenolphthalein (1 % Lösung in NMP) bis zum Farbumschlag von farblos nach rosa. In gleicher Weise wurden die Blindwerte ermittelt. Von jeder Probe und Blindprobe wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Zudem wurde die Säurezahl (SZ) der Probe gemäß DIN EN ISO 2114^[100] bestimmt. Diese SZ war in allen Fällen vernachlässigbar klein (unter 0,1).

Die OHZ wurde mittels folgender Formel (in mg KOH/g) berechnet und ganzzahlig angegeben:

$$\text{OHZ} = \frac{(b-a) \times c \times 56,1}{E} + \text{SZ} \quad (14)$$

mit a dem Verbrauch an Kaliumhydroxid-Lösung bei der Titration der Probe (in mL), b dem Verbrauch an Kaliumhydroxid-Lösung beim Blindversuch (in mL), c die Konzentration der Kaliumhydroxid-Lösung (in mol/L), E die Einwaage (in g) und SZ die Säurezahl der Probe (in mg KOH/g).

In Tabelle 9 sind die ermittelten OHZ-Werte der verwendeten Polyole und die Herstellerangaben aufgelistet. Bei Polyolen, die untypisch für die Polyurethansynthese waren, wurden theoretisch berechnete Werte auf Basis der molaren Masse bestimmt.

Tabelle 9: OH-Zahlen der verwendeten Polyole.

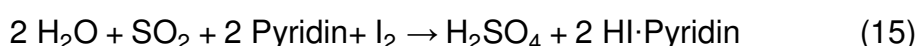
Polyol	OHZ [mg KOH/g]	Herstellerangaben [mg KOH/g]
Voranol CP 1055 (PPG 1000)	176 ± 1	152-160
Arcol Polyol 1070	235 ± 6	232±16
Desmophen 1380BT	370 ± 3	385±16
PEG 200	559 ± 2	534-590
PEG 400	277 ± 3	264-300
DEG	1018 ± 8	1057 (theo.)
Glycerin	1830 ± 74	1828 (theo.)
Pyrogallol*	1559 ± 172	1335 (theo.)
PTHF 250	457 ± 4	416-488
PEG Triol	165 ± 1	160-177
PCL Triol	193 ± 4	187
Dodecandiol	545 ± 18	555 (theo.)
TMP	1188 ± 338	1254 (theo.)

*Titrationsschwierigkeiten durch Schwarzfärbung nach der Reaktion

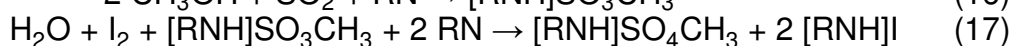
Mit Ausnahme von Voranol CP 1055 stimmten die OHZ der verwendeten Polyole im Rahmen der angegebenen Fehlertoleranz mit den Herstellerangaben überein. Sie wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese von Polyurethanen verwendet.

4.1.5 Wassergehaltbestimmungen

Der Wassergehalt der Komponenten ist sehr wichtig, um Nebenreaktionen möglichst zu quantifizieren und Blasenbildung in Beschichtungen zu vermeiden. Für die Wassergehaltbestimmungen wurde das Verfahren von Karl Fischer^[101] - unter Verwendung eines Titrator Titrino plus von der Firma Metrohm - angewendet. Die allgemeine Reaktionsgleichung variiert je nach Karl-Fischer Reagenz und lautet:



Diese Reaktionsgleichung gilt nur in einer alkoholfreien Lösung. Das Pyridin dient zum einen als Puffer und zum anderen zur Neutralisierung der entstehenden Säure. Durch die Neutralisation wird das Reaktionsgleichgewicht zur Seite der Produkte verschoben. Heutzutage werden ungefährlichere Karl-Fischer-Reagenzien verwendet, die andere Puffersysteme beinhalten. In dieser Arbeit wurde Methanol als Lösungsmittel bzw. auch Reaktionspartner und Hydranal Composit 5 als Karl-Fischer-Reagenz (Einkomponentenreagenz) verwendet. Anstelle von Pyridin befanden sich Imidazole im Reagenz.



Vor jeder Messung wurden ca. 20 mL Methanol vorgelegt und das Lösungsmittel konditioniert bzw. das Wasser in der Lösung dynamisch bis zum Umschlagspunkt

gegengtitiert. Zunächst wurde der Titer des Karl-Fischer-Reagenz bestimmt. Die Bestimmung erfolgte über eine Handdosierung von 20 µL VE-Wasser und eine automatische potentiometrische Titration bis zum Umschlagspunkt, welches durch eine Gelbfärbung vom überschüssigen Iodid sichtbar wurde. Die zu vermessene Probe (ca. 1 g) wurde mit Hilfe einer Spritze abgewogen und in die konditionierte methanolische Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde erneut eine Titration durchgeführt. Durch Ausgabe des Titrationsprotokolls konnte mit folgender Formel der Wassergehalt berechnet werden.

$$\text{Wassergehalt [Gew.\%]} = \frac{V \cdot C_{\text{Titer}}}{1 \text{ mL} \cdot 5,24 \text{ mg}} \cdot \frac{1}{m} \quad (18)$$

mit V für den Verbrauch an KF-Reagenz (in mL), C_{Titer} für den Titer und m für die Masse der Probe (in g).

In Tabelle 10 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Komponenten mit ihrem jeweiligen Wassergehalt (in allen Fällen weniger als 0,5 Gew.-%) aufgelistet. Die Wassergehalte der Lösungsmittel lagen unter 0,03 Gew.-% und die Monomere auf Basis von Polyethylenglycol waren etwas höher gegenüber den anderen Polyolen. Die Komponenten wurden somit für die Synthese weiterverwendet.

Tabelle 10: Gemessenen Wassergehalte aller Komponenten.

Komponenten	Wassergehalt [Gew.-%]
Ethylacetat	$2,7 \cdot 10^{-02} \pm 0,3 \cdot 10^{-02}$
THF	$1,2 \cdot 10^{-02} \pm 1,1 \cdot 10^{-02}$
<i>N,N</i> -Dimethyl-Cyclohexylamin	$13,7 \cdot 10^{-02} \pm 0,3 \cdot 10^{-02}$
PEGDME 150	$35,2 \cdot 10^{-02} \pm 3,2 \cdot 10^{-02}$
Dodecandiol	$2,5 \cdot 10^{-02} \pm 0,5 \cdot 10^{-02}$
PTHF 250	$4,6 \cdot 10^{-02} \pm 0,5 \cdot 10^{-02}$
PEG 200	$9,1 \cdot 10^{-02} \pm 0,3 \cdot 10^{-02}$
PEG 400	$11,6 \cdot 10^{-02} \pm 0,2 \cdot 10^{-02}$
DEG	$1,5 \cdot 10^{-02} \pm 0,1 \cdot 10^{-02}$
Pyrogallol	$2,7 \cdot 10^{-02} \pm 1,4 \cdot 10^{-02}$
TMP	$43,1 \cdot 10^{-02} \pm 1,5 \cdot 10^{-02}$
Glycerin	$3,6 \cdot 10^{-02} \pm 0,9 \cdot 10^{-02}$
Voranol CP 1055 (PPG 1000)	$5,3 \cdot 10^{-02} \pm 0,9 \cdot 10^{-02}$
Arcol Polyol 1070 (PPG 726)	$10,8 \cdot 10^{-02} \pm 0,8 \cdot 10^{-02}$
Desmophen 1380 BT (PPG 437)	$9,0 \cdot 10^{-02} \pm 1,4 \cdot 10^{-02}$
PEG Triol	$12,9 \cdot 10^{-02} \pm 0,3 \cdot 10^{-02}$
PCL Triol	$7,9 \cdot 10^{-02} \pm 0,4 \cdot 10^{-02}$

4.2 Rezepturentwicklung von Polyurethanen

Die Entwicklung von neuen Polyurethanen wurde nach einem allgemeinen Syntheseverfahren durchgeführt. Für die Synthesen wurden verschleißbare Einwegbecher

aus Polypropylen (PP) eingesetzt und mit einem Heizmagnetrührer auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt. Der Reihe nach erfolgte die gravimetrische Zugabe von Polyolen, Lösungsmittel und Polyisocyanaten. Die Lösung wurde auf den vorgeheizten Magnetrührer gestellt und der Gelpunkt mit einer Stoppuhr erfasst. Polyisocyanate sind generell reaktiv und ein Gelpunkt kann schon ohne Zugabe eines Katalysators auftreten. Nach einer Homogenisierung von 20 Minuten wurde der Katalysator unter Rühren hinzugegeben und auf den eintretenden visuell erfassten Gelpunkt gewartet. Beim Eintreten des Gelpunktes unter 30 Minuten wurde die Katalysatormenge reduziert und bei einem deutlich darüber liegendem Eintreten des Gelpunktes wurde die Katalysatormenge erhöht.

Tabelle 11: Überblick über Kompositionen (Teil 1). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	HDI	H ₁₂ MDI	IPDI	PPG 1000	Pyrogallol	DEG	PEG 400	Glycerin
PU-001	50%				25%				25%
PU-002	50%				50%				
PU-003	25%	25%			25%	25%			
PU-004	25%	25%					50%		
PU-005	25%		25%				50%		
PU-006	25%			25%			50%		
PU-007	50%				25%			25%	
PU-008	50%							25%	25%
PU-009	25%	25%			25%				25%
PU-012	50%				25%	25%			
PU-013	50%							20%	30%
PU-014	50%				5%			20%	25%

Die Rezepturen in Tabelle 11 sind überwiegend Kompositionen mit aliphatischen Isoocyanaten oder Diethylenglycol. In den ersten Variationen wurden reaktionskinetische Betrachtungen durchgeführt und auf filmformende Eigenschaften hin analysiert.

Tabelle 12: Überblick über Kompositionen (Teil 2). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	PEG Triol	PCL Triol	Dode.	PTHF 250	PEG 200	Glycerin	TMP
PU-015	50%	25%					25%	
PU-016	50%		25%				25%	
PU-017	50%					25%	25%	
PU-018	50%				25%		25%	
PU-019	50%			25%			25%	
PU-020	50%						50%	
PU-021	50%							50%

In Tabelle 12 sind unterschiedliche Kompositionen mit gezielt variierten Komponenten aufgelistet. Es wurden Triole und Diole verwendet, um den Einfluss der chemischen Struktur der Polyole auf das Polymer und dessen resultierenden Eigenschaften im Polymerfilm bzw. in der Membran zu studieren.

Tabelle 13: Überblick über Kompositionen (Teil 3). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	Desmodur	Bayh.	Arcol	Desmophen	Glycerin	TMP
PU-022		50%			50%		
PU-023			50%		50%		
PU-024		50%					50%
PU-025			50%				50%
PU-026		50%				50%	
PU-027			50%			50%	
PU-028	50%			50%			
PU-029	50%				50%		
PU-030	50%			25%			25%
PU-031	50%				25%		25%
PU-032	50%			25%		25%	
PU-033	50%				25%	25%	

Die Rezepturen in Tabelle 13 zeigen Variationen der Molmasse von Polyolen und der Kompositionen mit Isocyanuraten. Diese Polyurethane sollten auf ihre Quelleigenschaften in Lösungsmitteln und den weiteren Membraneigenschaften untersucht werden.

4.3 Rheometermessungen

Die Messung der Viskosität kann unterschiedliche Aussagen über die Struktur und die Reaktionskinetik von Polymeren oder anderen Substanzen geben. Je nach experimentellem Aufbau und zu vermessener Substanz können Interpretationen über unterschiedliche Eigenschaften, wie Schmelztemperatur oder Kristallisationsgrad eines teilkristallinen Polymers, getroffen werden^[102, 103]. Es gibt verschiedene Konfigurationen, wie zum Beispiel Kegel-Platte-, Couette-, Mooney- und Doppelspalt-Konfiguration (Abbildung 9)^[102]. Diese Konfigurationen eignen sich für die Messung von Flüssigkeiten, jedoch nicht alle für reaktive Systeme. Die Kegel-Platte-Konfiguration ist dabei die Geeignetesten.

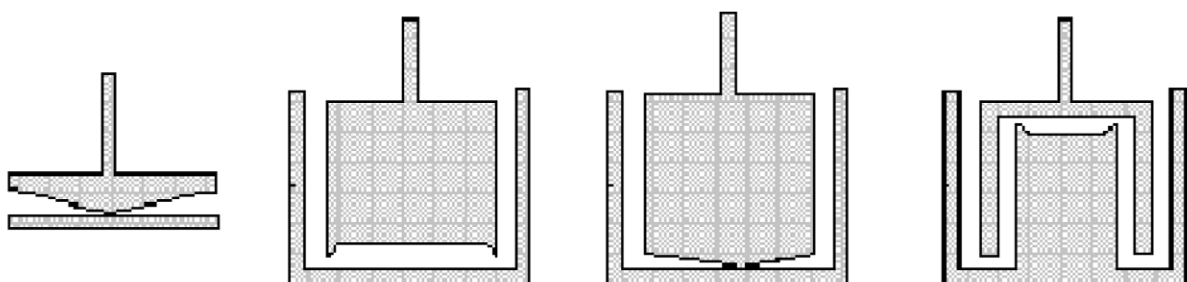


Abbildung 9: Schematischer Aufbau von Rheometern. Kegel-Platte, Couette, Mooney und Doppelspalt (von links nach rechts)^[102].

Diese Geometrien lassen sich in Rheometern mit zwei Messprinzipien einbauen: CS-Rheometer (Controlled Stress-Rheometer) und CR-Rheometer (Controlled Rate-Rheometer). Beim CS-Rheometer wird eine definierte Schubspannung vorgegeben und das resultierende viskositäts-proportionale Geschwindigkeitsgefälle bestimmt. Beim CR-Rheometer wird ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle vorgegeben und die resultierende viskositäts-proportionale Schubspannung ermittelt.

Des Weiteren gibt es zwei mögliche Messsysteme (am Beispiel eines CR-Rheometer). Das Searle-Messsystem bewegt den Rotor, an dem gleichzeitig die Schubspannung gemessen wird, hierbei sind Messbecher oder Platte stationär. Beim Couette-Messsystem wird der Messbecher oder die untere Platte bei vorgegebener Drehzahl oder Winkelgeschwindigkeit gedreht und die Schubspannung am Innenzylinder, dem Kegel oder der oberen Platte gemessen wird. Zudem kann die Messung in zwei verschiedenen Messmodi erfolgen. Im Rotationsmodus wird bei einer vorgegebenen Winkelgeschwindigkeit die notwendige Schubspannung gemessen. Dieser Messmodus kann jedoch nicht auf reaktive Systeme angewendet werden, die von einem flüssigen Zustand in einen festen Zustand übergehen. Hierfür eignen sich Oszillationsversuche, die einen Deformationswinkel vorgeben und die Schubspannung messen. Für Oszillationsversuche gilt das Hook'sche Gesetz, aus dem sich das komplexe Schubmodul G^* berechnen lässt^[104].

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (19)$$

mit dem komplexen Schubmodul G^* (in Pa), $\tau(t)$ der Schubspannung zum Zeitpunkt t (in Pa) und $\gamma(t)$ der Deformation (in %).

Das komplexe Schubmodul G^* besteht aus zwei Teilen, dem Speichermodul G' (in Pa) und dem Verlustmodul G'' (in Pa) mit dem imaginären Anteil i .

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (20)$$

Das Speichermodul G' ist ein Maß für die gespeicherte Deformationsenergie während der Messung. Bei Entlastung des Systems bzw. des Materials geht die Struktur des Systems im idealen Fall in ihre Ausgangsstruktur zurück. Dieses Verhalten wird als reversibles Deformationsverhalten bezeichnet und durch eine Cosinus-Funktion beschrieben.

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta \quad (21)$$

mit δ dem Deformationswinkel, τ_A der Schubspannungsamplitude (in Pa), γ_A der Deformationsamplitude (in %).

Das Verlustmodul G'' beschreibt das viskose (irreversible) Verhalten eines Systems. Bei Anwendung einer Kraft wird die Struktur verändert, wenn die Probe teilweise oder vollständig fließt. Die dabei auftretende Deformationsenergie kann durch Relativgeschwindigkeiten bzw. –bewegungen einzelner Moleküle, Molekülketten, Partikeln oder Domänen als Reibungsenergie bezeichnet werden. Der Verlust dieser Energie wird als irreversibles Deformationsverhalten bzw. viskoses Verhalten bezeichnet und als Sinus-Funktion beschrieben.

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin \delta \quad (22)$$

Reaktive Systeme können durch die Analyse von dem Verlustmodul und dem Speichermodul charakterisiert werden. In reaktiven Proben kann ein Sol-/Gel-Übergangszustand existieren und mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$ (siehe Gleichung 23) beschrieben werden.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (24)$$

Der Verlustfaktor gibt das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil an. Ein idealelastisches Verhalten wird mit $\delta = 0^\circ$ bzw. $\tan \delta = 0$ ausgedrückt und das idealviskose Verhalten wird mit $\delta = 90^\circ$ bzw. $\tan \delta = \infty$ ausgedrückt. Ein flüssiger Zustand liegt somit vor, wenn $\tan \delta > 1$ ist ($G' < G''$) und ein elastischer Zustand liegt vor, wenn $\tan \delta < 1$ ist ($G' > G''$). Der Übergang des Sol-/Gel-Zustandes bzw. des Gelpunktes liegt bei $\tan \delta = 1$ vor ($G' = G''$).

Die komplexe Viskosität η^* wird beschrieben mit der Hilfe des Newton'schen Gesetzes für Oszillationsversuche.

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (25)$$

mit $\tau(t)$ der Schubspannung (in Pa) und $\dot{\gamma}(t)$ dem Geschwindigkeitsgefälle (in s^{-1}).

In dieser Arbeit wurde die komplexe Viskosität von reaktiven Polyurethansystemen studiert. Die Untersuchungen der Reaktionstemperatur und der Aushärtebedingungen wurden mit Hilfe eines Rheometers der Baureihe Physica MCR 301 der Firma Anton Paar und nach folgender Methode durchgeführt. Die gewählte Konfigu-

ration der Messungen war Kegel/Platte mit einem Kegelelement CP25-2-SN18438 (Durchmesser 25 mm, Winkel 1 °) und mit einer Einwegschele als Platte. Die Messungen wurden mit einem Messspalt von 101 µm, einer Deformationsamplitude von 10 % und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Zwei Lösungen wurden in Schnappdeckelgläsern angesetzt. In dem einen Schnappdeckelglas befand sich das Polyisocyanat mit Ethylacetat und in dem anderen befanden sich die Polyole und der Katalysator mit Ethylacetat. Die Lösungen wurden kurz vor der Messung gemischt und in die Einwegschele gefüllt. Alle Messungen hatten eine Starttemperatur von 20 °C und wurden direkt nach dem Start der Messung auf die jeweilige zu untersuchende Reaktionstemperatur eingestellt. Bei den Messungen zur Untersuchung der Aushärtebedingungen wurde zunächst eine Reaktionstemperatur von 50 °C für 20 Minuten gewählt und danach auf die jeweilige Aushärtetemperatur (20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C) geregelt. Die Datenerfassung und Auswertung der Messdaten wurde mit dem Programm Rheoplus V3.40 durchgeführt.

4.4 Synthese der Polyurethane im Reaktor

Die Synthese der Polyurethane für ein mögliches Up-Scaling wurden mit Hilfe eines Reaktors der Firma HiTec Zang GmbH (siehe Abbildung 10) durchgeführt. Der Doppelmantelreaktor bestand aus Borosilikatglas (Volumen 250 mL) in Form eines Planschliffgefäßes DN60 und einem Ablaufventil mit einem Durchmesser von 10 mm. Der Reaktor war in einem eloxierten Aluminiumgestell mit einem elektrisch betriebenen Reaktorlift inklusive Handbedienteil eingebettet. Zum Rühren wurde ein ViscoPakt-mini-rheo-25 und eine 8 mm Ankerrührerwelle mit einer Ankergeometrie von 40x35 mm verwendet. Die Temperierung des Reaktors verlief über den Thermostat Ministat125-cc der Firma Huber mit einer Heizleistung von 1 kW, einer Kühlleistung von 0,3 kW bei 20 °C und einer Umwälzung von maximal 27 L/min. Die Temperaturerfassung im Reaktor erfolgte mit einem Widerstandsthermometer Pt100 im PTFE-Schutzrohr. Zum Dosieren des Lösungsmittels wurde eine Hängewaage mit Vorlagebehälter von 2 L Fassungsvermögen verwendet. Viskose Komponenten wurden mit zwei peristaltischen Pumpen LabDos von der Firma HiTec Zang GmbH über zwei Hängewaagen mit Vorlagebehältern von 500 mL, die aus Borosilikatglas und PTFE-Küken bestand, dosiert. Die Pumpenschläuche bestanden aus Tygon® mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm und einer Wandstärke von 1,6 mm. Die Dosierung des Katalysators oder einer niedrigviskosen Komponente wurde über eine Spritzen-

pumpe SyrDos mit zwei 10 mL Spritzen aus Glas durchgeführt. Mit einer Chemikalien beständigen Membranvakuumpumpe, die ein mögliches Endvakuum von 8 mbar erreichte, einem Druckminderer und einem Überdruckventil konnte der Reaktor evakuiert und durch Zufuhr von Argon inertisiert werden. Die Vorlagebehälter wurden über Ventile und PFTE-Schläuche mit Argon gespült. Zur Steuerung des Systems wurden die Signale mit einer Lab-Box erfasst und zu einem Computer weitergeleitet, der mit der Software LabVision die Synthese automatisch regelte und steuerte. Für die Regelung der Temperatur über die Software wurde ein P-Regler verwendet.

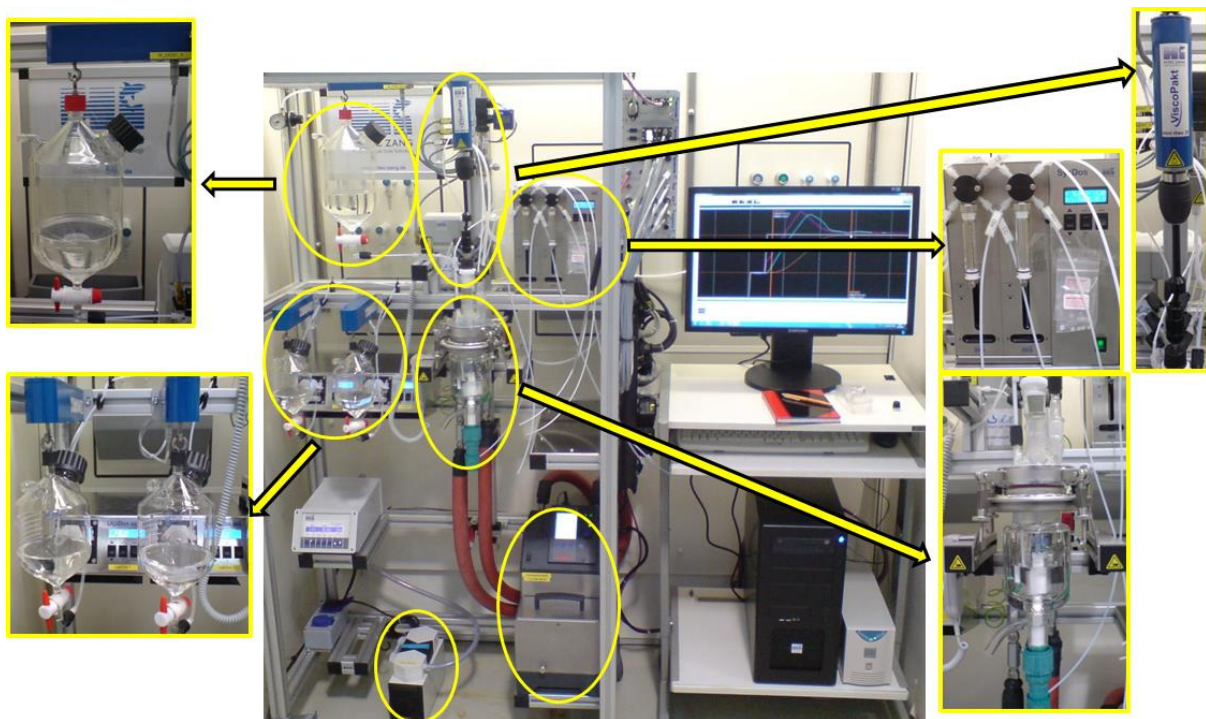


Abbildung 10: Reaktor für die Synthesen von Polyurethanen.

4.5 Herstellung und Charakterisierung von Polyurethanfilmen

4.5.1 Herstellung von Polyurethanfilme

Die Herstellung der Polymerfilme erfolgte mit einer fertig entwickelten Rezeptur eines Polyurethans durch Rakeln einer Präpolymerlösung auf eine Glasplatte (Größe: DIN-A4 oder DIN-A6). Zuerst wurde die Polymersynthese auf einem Magnetrührer in einem Einwegbecher durchgeführt (wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben), wobei 20 Minuten nach Zugabe des Katalysators die Reaktionstemperatur mit Hilfe eines Thermostaten von 50 °C auf 20 °C runtergeköhlt wurde, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu senken. Dafür musste der Einwegbecher in einen mit Wasser gefüllten

Doppelmantel-Glasbehälter gestellt werden. Im Glasbehälter wurde das Wasser und im Einwegbecher die Präpolymerlösung mit einem Magnetrührer gerührt. Bei der Abkühlung der Präpolymerlösung unter Rühren musste ein Verarbeitungszeitraum von mindestens 15 Minuten für das Rakeln der Polymerfilme eingeräumt werden. Die Präpolymerlösung wurde nach Abkühlung bei Raumtemperatur weitergerührt und eine Trombe bis zum Rührfisch eingestellt. Wenn die Trombe um zwei Drittel zurückgegangen war, wurde die Präpolymerlösung gerakelt. Das Rakeln wurde mit Hilfe eines Rakelmessers (Spaltgröße 200 μm , Breite 100 mm) und einer Rakelgeschwindigkeit von 25 mm/s durchgeführt. Innerhalb des Verarbeitungszeitraumes wurden unter anderem die Rakelzeitpunkte variiert, um Einflüsse auf die Filmeigenschaften studieren zu können. Die fertig gerakelten Filme wurden dann bei einer Temperatur von 40 oder 60 $^{\circ}\text{C}$ für eine Zeit von 1,5 Stunden oder 24 Stunden in einem Ofen ausgehärtet. Nach dieser Aushärtezeit wurden die Filme für 24 Stunden in technischem Ethanol eingelegt, um restliche Isocyanatgruppen möglichst abreagieren zu lassen. Danach wurden die Filme für eine Woche dreimal in DMF gewaschen, um unvernetzte Makromoleküle aus den Polymerfilmen zu lösen. Um wiederum das DMF aus dem Polymer zu waschen, wurden die Filme über Nacht in Wasser eingelegt und am nächsten Tag dreimal für mindestens 30 Minuten mit Wasser gewaschen.

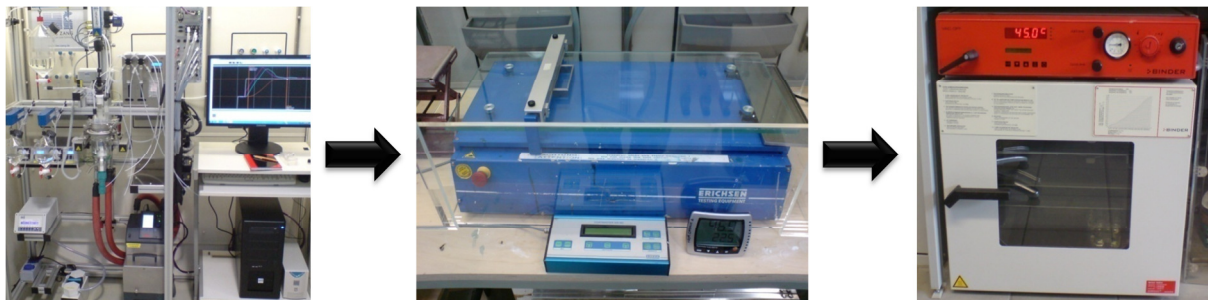


Abbildung 11: Herstellungsablauf eines Polyurethanfilmes.

Für die Bestimmung von Massenverlusten wurden die Präpolymerlösungen auf DIN-A6 Glasplatten gerakelt und in der letzten Stunde der Aushärtezeit der entstandene Film im Vakuum gehärtet um Ethylacetat aus dem Film zu entfernen. Das Trockengewicht wurde bestimmt und der Film in Ethanol, DMF und Wasser gewaschen. Nach dem Waschen mit Wasser wurden die Filme vakuumgetrocknet und das Trockengewicht bestimmt. Aus der sich ergebenden Gewichts Differenz konnten die Massenverluste bestimmt werden.

4.5.2 Charakterisierungen der Polyurethanfilme

Die hergestellten Polymerfilme wurden im ATR-FTIR-Spektrometer 3100 FT-IR Excalibur der Firma Varian (MCT Detektor, GE Kristall, ATR-Aufsatz Miracle) bei Raumtemperatur vermessen und auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Besonders interessant sind die Banden des Weichsegmentes um einen Vergleich zwischen den einzelnen Filmen untereinander zu ziehen und bezüglich der Polyole.

Zur Bestimmung der volumetrischen Quellung wurden aus den hergestellten Polymerfilmen 34 mm runde Filmstücke mit einem Loch Eisen ausgestanzt und für mindestens vier Tage im Vakuumofen bei 60 °C getrocknet. In regelmäßigen Abständen von 24 Stunden wurde das Trockengewicht notiert und bis zur Gewichtskonstanz weitergetrocknet. Die Proben wurden in den zu untersuchenden Lösungsmitteln für 24 Stunden gelagert und anschließend auf ihre Gewichtszunahme geprüft. Dazu wurden die Proben mit einem Präzisionstuch getrocknet und gewogen. Dieser Vorgang wurde mindestens dreimal wiederholt und das Trockengewicht gegebenenfalls durch erneutes Trocknen im Vakuumofen überprüft. Die volumetrische Quellung wurde mit folgender Formel berechnet.

$$\text{Quellung [\%]} = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{\rho_{\text{Lösungsmittel}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Polymer}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (26)$$

mit $\rho_{\text{Lösungsmittel}}$ für die Dichte des Lösungsmittels (in g cm^{-3}), m_{trocken} für das Trockengewicht (g), $m_{\text{gequollen}}$ für das Quellgewicht (g), ρ_{Polymers} für die Dichte des Polymers (in g cm^{-3}).

4.5.3 Bestimmung der Hansenparameter

Das Modell der Löslichkeitsparameter kann zur Interpretation von unterschiedlichen Phänomenen herangezogen werden. Im Jahre 1967 hat Charles Hansen in seiner Doktorarbeit die nach ihm benannten Parameter eingeführt^[105]. Diese Hansenparameter können die Mischbarkeit von Flüssigkeiten, Polymerlöslichkeiten, Polymerkompatibilitäten oder Adsorptionen auf festen Oberflächen erklären und vorhersagen. Die Parameter sind in drei Anteile unterteilt: Dispersionskräfte (Londonkräfte) (E_D), permanente Dipol-Dipol-Wechselwirkung (E_P) und Wasserstoffbrückenbindung (E_H). Diese Anteile werden in Form der Kohäsionsenergiedichte beschrieben.

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (27)$$

Jeder Energieanteil wird in Joule angegeben. Unter Berücksichtigung des molaren Volumens V_m (in m^3/mol) werden folgende Gleichungen erhalten.

$$\frac{E}{V_m} = \frac{E_D}{V_m} + \frac{E_P}{V_m} + \frac{E_H}{V_m} \quad (28)$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (29)$$

$$\delta_D = \left(\frac{E_D}{V_m}\right)^{1/2} \quad \delta_P = \left(\frac{E_P}{V_m}\right)^{1/2} \quad \delta_H = \left(\frac{E_H}{V_m}\right)^{1/2} \quad (30 \text{ a-c})$$

Jedes Polymer bzw. Material oder Lösungsmittel besitzt diese Löslichkeitsparameter δ , welche für zwei Komponenten (Index 1 und 2) in Korrelation zueinander gebracht werden können und

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (31)$$

R_a beschreibt den Abstand des Polymers zum Lösungsmittel im drei dimensional vektoriellen Hansenraum. Durch Bewertung dieses Abstandes kann der Radius der Hansensphäre R_0 ermittelt werden. In dieser Sphäre befinden sich die Lösungsmittel, die das Polymer lösen. Mit diesem Radius R_0 lässt sich die relative Energiedifferenz (RED) berechnen.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (32)$$

Wenn das Lösungsmittel das Polymer nicht löst, dann liegt der RED-Wert über 1 und ist umso größer, je schlechter löslich das Polymer im Lösungsmittel ist. Ein RED-Wert von 1 beschreibt, dass das Lösungsmittel das Polymer teilweise löst und ein RED-Wert zwischen 0 bis 1 zeigt, dass das Polymer sich im Lösungsmittel auflöst.

Für neue Polymere ist die Ermittlung der Hansenparameter von Interesse, weil sich diverse Eigenschaften abschätzen lassen. Um diese Hansenparameter berechnen zu können, muss das Polymer in verschiedenen Lösungsmitteln auf seine Löslichkeit getestet werden. Hierbei entschied sich, ob das Polymer sich löst oder nicht. Bei vernetzten Polymeren tritt ein Quellungsvorgang anstelle eines Lösevorganges auf. Die Quellung muss in Form einer Benotung von eins bis sechs bewertet werden^[106].

Tabelle 14: Benotung der Quellungen.

Note	1	2	3	4	5	6
Quellung [%]	>30	20-30	12-20	6-12	2-6	<2

Anschließend muss entschieden werden, welche Noten sich innerhalb der Hansensphäre befinden. Auf Basis dieser Bewertung können die Hansenparameter der Polymere mit Hilfe der Software HSPiP (Version 3.1.19) berechnet werden.

4.6 Herstellung von Nanofiltrationsmembranen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanofiltrationsmembranen sind – wie schon beschrieben – Kompositmembranen aus Ultrafiltrationsmembranen und den speziell entwickelten Polyurethanfilmen, deren aufwendige Herstellung im Folgenden erläutert wird. Für die Herstellung von Nanofiltrationsmembranen wurde eine der drei Ultrafiltrationsmembranen (MPF-U20S, Koch Membrane Systems; PAN 10, CUT Membrane Technology GmbH; PAN 400, CUT Membrane Technology GmbH) verwendet und eine dünne Schicht aus neu hergestelltem Polyurethan auf die Membranoberfläche gerakelt. Die Ultrafiltrationsmembran wurde dazu mit dem Porenfüller PEGDME 150/Tetralin imprägniert, indem der Porenfüller mehrfach langsam mit einem 10 µm Rakelmesser und einer Geschwindigkeit von 2,5 mm/s über die Ultrafiltrationsmembran gerakelt wurde, bis der Porenfüller die komplette Unter- und Oberseite der Membran benetzt hatte. Der Überstand des Porenfüllers auf der Membran wurde mit einem Präzisionstuch abgestreift und die vorpolymerisierte Rakellösung mit einem 10 µm Rakelmesser und einer Geschwindigkeit von 25 mm/s auf die Membran gerakelt, sobald eine adäquate Viskosität (siehe Kapitel 4.5.1) erreicht wurde. Die so hergestellte Kompositmembran wurde nun innerhalb von 3 Minuten in einem Trockenofen mit Anschluss an einen Ansaugtrakt gelegt. Für die Variation der Aushärtebedingungen wurden die Membranen, wie schon bei den Polyurethanfilmen, bei 40 °C oder 60 °C für 1,5 Stunden oder 24 Stunden lang ausgehärtet. Die Membranen auf Basis der neu entwickelten Polyurethane wurden bei den Standardbedingungen von 60 °C für 24 Stunden ausgehärtet. Die Membranen wurden nach dem Aushärten für mindestens 30 Minuten in einem Bad aus technischem Ethanol gewaschen.

4.7 Charakterisierung der Membranstruktur

Zur Strukturanalyse der hergestellten Dünnschicht-Kompositmembranen wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Quanta 400 FEG Instrument) gemacht. Die Proben wurden über Nacht im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Die getrockneten Proben wurden mit flüssigem Stickstoff gebrochen bzw. das Vlies von unten mit einem Skalpell durchgeschnitten. Die vorbereiteten Proben wurden in einen Probenhalter eingespannt und 4 Minuten lang mit Gold beschichtet. Im Elektronenmikroskop wurden Aufnahmen der Querschnittsfläche der Probe aufgenommen (siehe Abbildung 12 als Beispiel). Die Dicke der selektiven Trennschicht wurde mit Hilfe der Gerätesoftware XT Docu Version 3.2 (Soft Imaging System GmbH) bzw. mit der Grafiksoftware GIMP 2.8 durch optische Bildanalyse anhand von mehreren REM-Aufnahmen bestimmt.

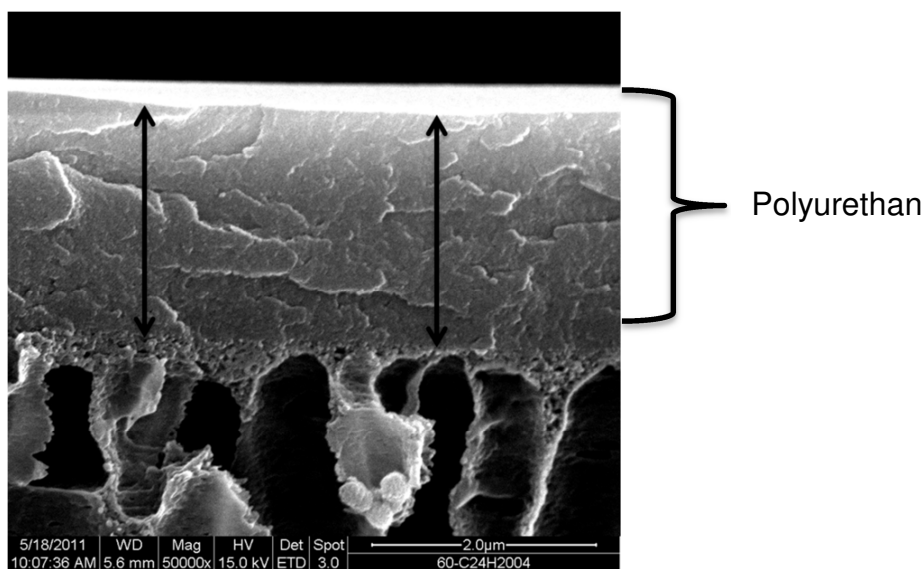


Abbildung 12: Grafische Auswertung der Schichtdicke von Polyurethan.

4.8 Konzentrationsbestimmung der verwendeten Farbstoffe

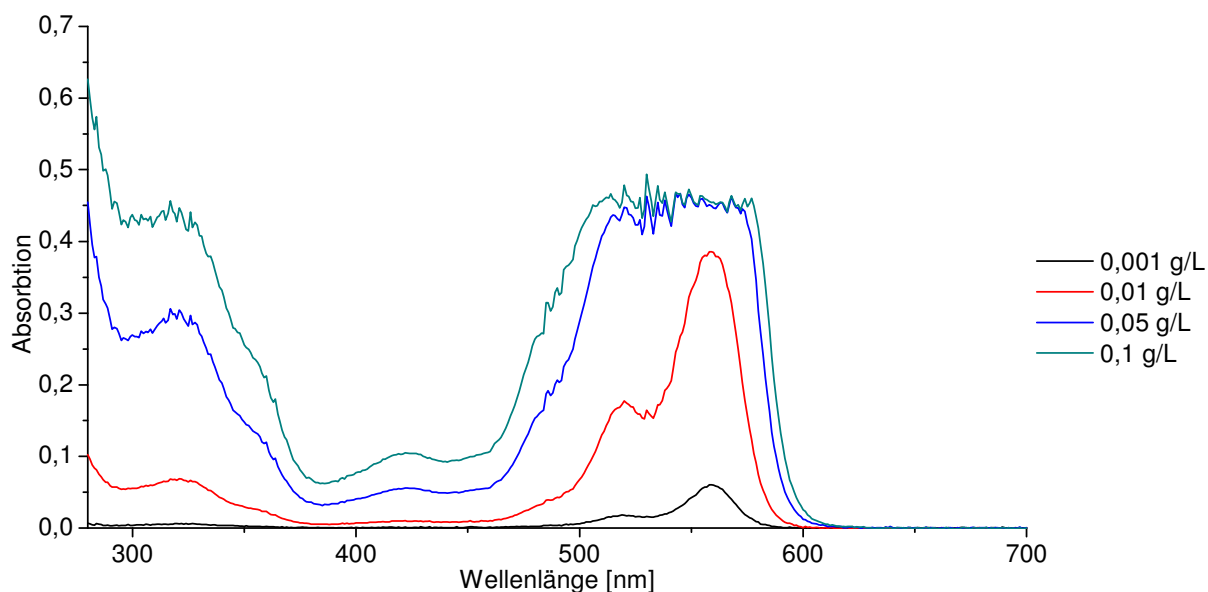
Von allen vermessenen Farbstoffen (siehe Tabelle 15) wurden Konzentrationsreihen von 0,1 g/L bis 0,001 g/L in den jeweiligen Lösungsmitteln hergestellt und deren Spektren von 280 nm bis 700 nm Wellenlänge in einer Glasküvette ($d = 10$ mm) mit einem Photometer (Cary 50 Probe) von der Firma Varian vermessen. Danach wurde eine Wellenlänge ausgewählt und auf ein lineares Verhalten durch eine Kalibration, welche mindestens eine Korrelation von $R \geq 0,99$ besitzt, überprüft. In Tabelle 15 sind die jeweiligen Wellenlängen der erfolgreichen Kalibrationen von diversen Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelistet.

Tabelle 15: Gewählte Wellenlänge [nm] bei der die Kalibration erfolgreich war ($R \geq 0,990$).

	IPA	EtAc	Hexan	ACN	Toluol	NMP	DMF	Ethanol
Solvent Blue 35	378*	403*	380*	400*	316 ³	n.a.	389*	665 ³
Rose Bengal	336*	-	-	353*	-	372*	404*	357*
DNF	420*	376*	-	424*	-	358 ³	410 ²	345*
Erythrosin B	400*	312*	-	364*	-	470*	400*	388*
Scharlach R	577 ²	580 ³	-	579 ²	586 ³	600*	595*	599 ³
Methyl Orange	-	-	-	n.a.	-	511 ³	505*	509*
Viktoria Blue B	400*	n.a.	-	401*	-	645*	338 ²	402*
Brilliant Blue R	306*	n.a.	-	321*	-	400*	325 ³	363*

* = alle, ¹ = ab 0,01 g/L, ² = ab 0,02 g/L, ³ = ab 0,05 g/L, - = Konzentration zu niedrig; nicht mehr relevant

In Abbildung 13 sind exemplarische Spektren von Rose Bengal in Ethanol bei verschiedenen Konzentrationen aufgezeichnet. Bei der Wahl einer geeigneten Wellenlänge für eine Kalibration wurden meist die Flanken von Signalbanden ausgewählt, die eine mögliche lineare Abhängigkeit der Konzentration erkennen lassen.

**Abbildung 13: Exemplarische UV-Vis-Spektren von Rose Bengal in Ethanol (0,001 g/L bis 0,1 g/L)**

4.9 Charakterisierung der Membranen

4.9.1 Charakterisierung der Ultrafiltrationsmembranen

Zur Charakterisierung der Ultrafiltrationsmembranen wurden 58 mm große Proben aus den jeweiligen Membranblättern PAN 10, PAN 400 (beide von CUT Membrane Technology GmbH) und MPF-U20S (Koch Membrane Systems) gestanzt und diese in dem jeweiligen Lösungsmittel, das zu vermessen galt, für mindestens 24 Stunden eingelegt. Für die Vermessung der Membranen wurden Wasser, Ethylacetat, Toluol, Hexan, Ethanol, 2-Propanol, DMF und NMP ausgewählt. Die Membran wurde in einer „Dead-End“-Filtrationszelle (siehe Abbildung 14) mit Viton®-Dichtungsring eingespannt, wobei das Lösungsmittel bzw. die Feedlösung bei 300 rpm mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wurde. Der Druck wurde mit Argon wahlweise auf 1 bar, 6 bar und 14 bar eingestellt und die Messung bei Raumtemperatur bis zu einem konstanten Fluss durchgeführt.

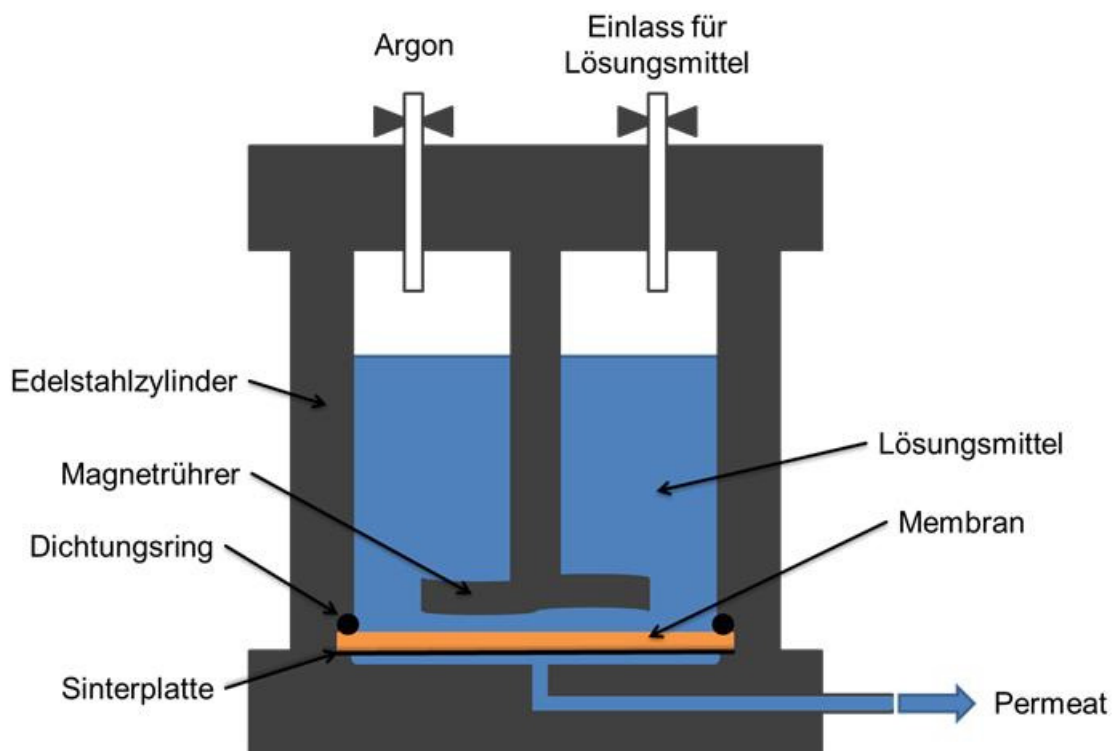


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer „Dead-End“-Filtrationszelle.

4.9.2 Charakterisierung der Membranleistung

Die hergestellten Membranen wurden in drei verschiedenen Filtrationssetups vermessen.

- „Dead-End“-Filtrationszelle
- Kontinuierliche Nanofiltrationsanlage mit Magnetrührer
- Kontinuierliche Nanofiltrationsanlage ohne Magnetrührer

Für die „Dead-End“-Filtration wurden Proben (Membranen der variierten Aushärtebedingungen und der variierten Polyolgrößen) mit einem Durchmesser von 58 mm (effektiven Durchmesser 34 mm) mit einem runden Locheisen ausgestanzt und in das zu vermessende Lösungsmittel für mindestens 24 Stunden eingelegt. Die Membran wurde in einer „Dead-End“-Filtrationszelle (siehe Abbildung 14) mit Viton[®]-Dichtungsring eingespannt und bei 300 rpm mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und der Druck mit Argon auf 12 bar eingestellt. Zuerst wurde der Fluss bis zu einem konstanten Wert gemessen. Anschließend wurde das Lösungsmittel aus der Zelle entfernt und durch eine Farblösung (0,02 g/L) ersetzt, dabei wurden mindestens 50 mL im Vorlauf verbraucht. Danach wurden der Fluss und die Konzentrationen des Farbstoffes im Permeat, Retentat und Feed gemessen bis drei gleichbleibende Werte vorlagen.

Für die kontinuierliche Nanofiltrationsanlage mit Magnetrührer (siehe Abbildung 15) wurden Proben (Membranen der variierten Polyolgrößen) mit einem Durchmesser von 72 mm (effektiver Durchmesser 60 mm) ausgestanzt und 24 Stunden in das jeweilige Lösungsmittel eingelegt. Anschließend wurde die Membran mit Viton[®]-Dichtungsringen in die Anlage eingebaut. Der Druck wurde mit Hilfe einer HPLC-Pumpe auf ca. 23 bar geregelt; die Temperatur wurde mit einem Kältethermostat auf 20 °C geregelt und die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers auf 300 rpm eingestellt. Zuerst wurde die Membran mindestens einen Tag lang konditioniert bis ein konstanter Fluss vorlag. Anschließend wurde die Feedlösung (0,02 g/L) verwendet und die Membran konditioniert. Der Permeatfluss und die Konzentration des Farbstoffes im Permeat wurden bis zu einem konstanten Wert gemessen.

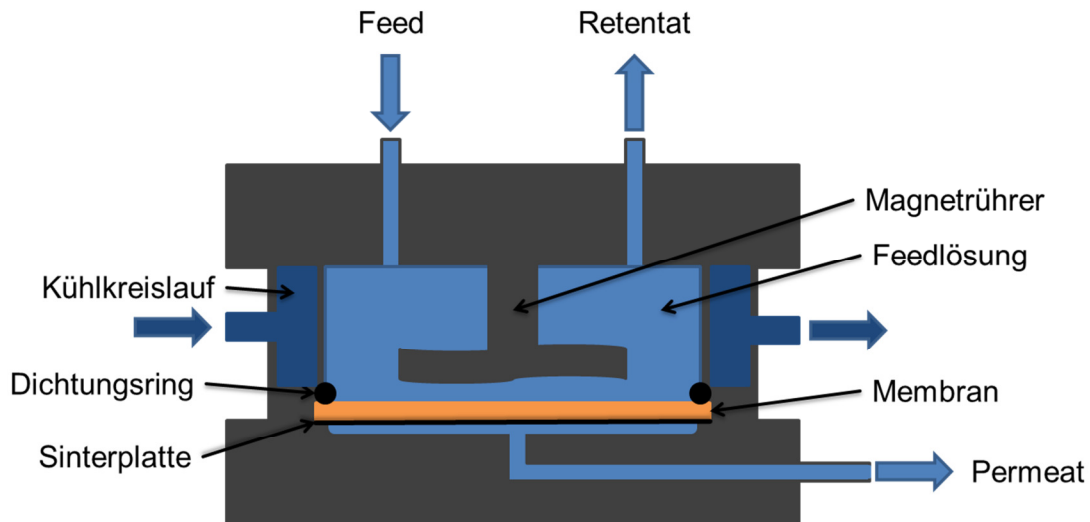


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Testzelle mit Magnetrührer in kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage.

Für die kontinuierliche Nanofiltrationsanlage ohne Magnetrührer wurden Proben (Membranen der variierten Monomere) mit einem Durchmesser von 50 mm (effektiver Durchmesser 42 mm) ausgestanzt und 24 Stunden in das jeweilige Lösungsmittel eingelegt. Die Membran wurde anschließend mit Viton[®]-Dichtungsringen in die Anlage eingebaut. Der Druck wurde mit Hilfe einer Doppelkolben-Membranpumpe 60 KDM/40 der Baureihe 411.1 der Firma Sera auf ca. 23 bar eingestellt und die Temperatur der Feedlösung mit Hilfe eines Wasserkreislaufes im Vorratsbehälter auf 20 °C gekühlt. Zuerst wurde die Membran für mindestens einen Tag lang konditioniert und der Fluss des reinen Lösungsmittels bis zu einem konstanten Wert gemessen. Anschließend wurde mit der Farblösung (0,02 g/L) konditioniert und der Fluss bzw. die Konzentration des Farbstoffes im Permeat bis zu einem konstanten Wert gemessen.

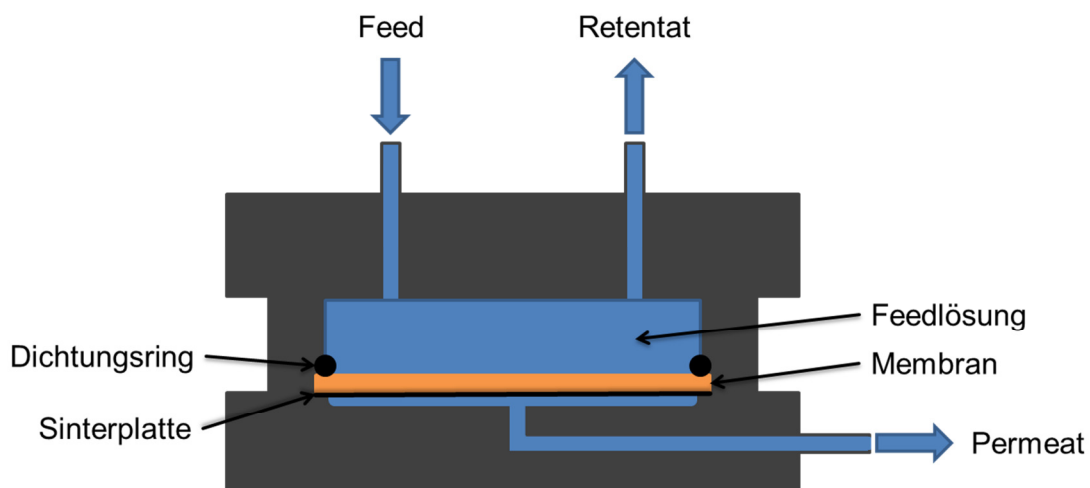


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Testzelle ohne Magnetrührer in kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Etablierung der Membranherstellung und Prozessoptimierung

Für die Beschichtung eines porösen Trägermaterials mit einem reaktiven Polymersystem bedarf die Herstellung von neuen Kompositmembranen auf Basis von Polyurethan einer möglichst genauen Prozessparameterbetrachtung, um einzelne Parameter gezielt kontrollieren und beeinflussen zu können. Im Rahmen dieser Dissertation sollte die Beschichtung in einer defektfreien Trennschicht resultieren, die möglichst keine Poren auf dem Trägermaterial blockiert. Die Etablierung und Prozessoptimierung der Membranherstellung stehen in diesem Abschnitt der Arbeit im Vordergrund. Im Folgenden werden die verschiedenen Einflüsse wie Temperatur, Reaktionsmedium, Stützmembran, Porenfüller und Komponenten betrachtet und deren Auswirkungen auf die resultierenden Membranen gezeigt. Auch der Zeitpunkt der Beschichtung bezüglich der Viskosität der reaktiven Polymerlösung ist wichtig um eine defektfreie Beschichtung durchzuführen. Alle diese Faktoren sind entscheidend für die Struktur und Eigenschaften von Polyurethan bzw. der resultierenden Membran.

Zum Einsatz kamen die Analysemethoden nach DIN-Normen (siehe Kapitel 4.1) um die Qualitätssicherung zur Herstellung von Polyurethanen zu gewährleisten. Bei der Synthese von Polyurethanen bzw. bei der Herstellung von Membranen waren diese Analysen wichtig, um im späteren Verlauf durch einen möglichst geringen Wassergehalt Blasenbildung und Nebenreaktionen in den Schichten zu vermeiden und um neue Polymere bzw. Polymernetzwerke gezielt zu entwickeln.

5.1.1 Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Katalysator und Rakeln

Die Untersuchung der Prozessparameter ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethan, um Schwachstellen und Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit zu analysieren und beheben zu können. Diese können bei unterschiedlichen Reaktionen durch Dosierungsfehler bzw. operative Fehler auftreten, z.B. liegen die Katalysatormengen im μL -Bereich und bereits kleinere Abweichungen der Dosierungen können einen Einfluss haben. Auch abweichende OH/NCO-Verhältnisse können die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Um den Einfluss von Prozessparametern zu analysieren, wurden zwei ähnliche Rezepturen für die rheometrischen Untersuchungen verwendet.

Die erste Rezeptur PU-001A bestand aus 70 Gew.-% Ethylacetat. 50 % der funktionellen Gruppen enthielten Voranat M500 (PMDI, $f = 2,85$), 25 % Glycerin und 25 % Voranol CP1055 (Polypropylenglycol, MW = 1000 g/mol). Die zweite Rezeptur PU-002A beinhaltet die gleiche Zusammensetzung wie PU-001A, jedoch wurde hierbei auf Glycerin verzichtet (siehe Abbildung 17). Um Fehler in der Einwaage auszuschließen, kamen in sämtliche Messreihen die gleichen Lösungen zum Einsatz.

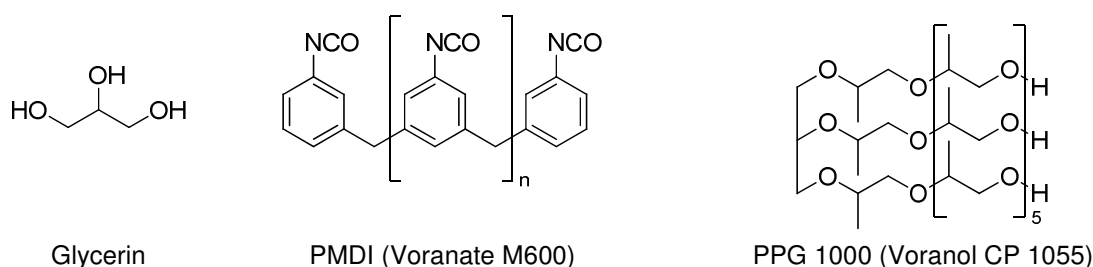


Abbildung 17: Strukturformel von verwendeten Monomeren für PU-001 und PU-002.

Im Folgenden wurden die Messergebnisse der ersten Rezeptur dargestellt (siehe Abbildung 18). Die Messungen wurden dreimal in identischer Weise durchgeführt. Der Start der Messung erfolgte nach dem Mischen der zwei Lösungen und dem Einfüllen ins Rheometer (siehe Kapitel 4.3). In den ersten 20 Minuten zeigte sich keine signifikante Veränderung der Viskosität. Mit fortschreitender Reaktion stieg die Viskosität dann allmählich an, bis sie nach 30 Minuten sprunghaft zunahm. Der Verlauf der Kurve ähnelt einer e-Funktion und die Gelpunkte variierten dabei nur um wenige Minuten.

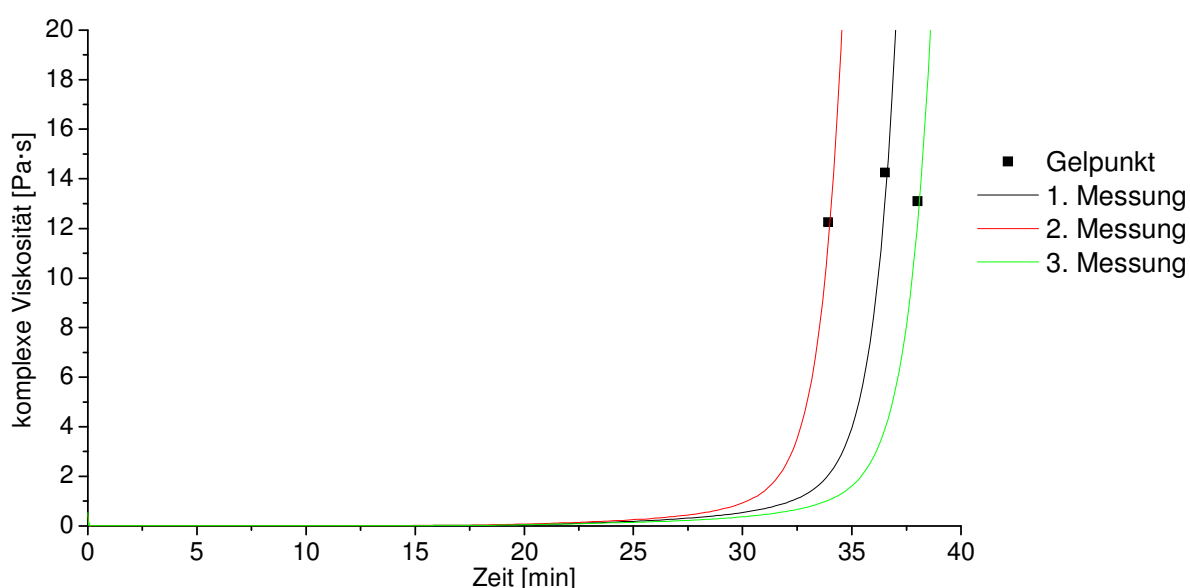


Abbildung 18: Viskositätsmessung bei einer Reaktionstemperatur von 52 °C der Ausgangsrezeptur PU-001A.

In Tabelle 16 sind die Gelpunkte der Komposition PU-001A zusammengefasst und zeigen einen durchschnittlichen Fehler von weniger als 6 %; somit liegen die operativen und systematischen Fehler in einem akzeptablen Bereich. Des Weiteren ist der Einfluss der Temperatur von besonderer Bedeutung, um Abweichungen zu quantifizieren und eine optimale Prozessführung zu garantieren. Die nachfolgenden Experimente wurden mit der gleichen Methode durchgeführt und zeigten im Durchschnitt dieselben Fehlerbereiche von ca. 6 %. In den rheologischen Untersuchungen (siehe Abbildung 18) waren trotz möglichst exakter Replikation der Testbedingungen, Unterschiede in den Gelpunkten zu erkennen. Hierfür könnten Verdampfungseffekte verantwortlich sein, da Ethylacetat einen niedrigen Dampfdruck besitzt. Während der Probenvorbereitung konnte etwas Lösungsmittel verdampfen, was bei einer Messreihe einen additiven Effekt hatte. Auch die Luftfeuchtigkeit kann einen geringen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse haben; so könnten die Lösungen etwas Wasser aufgenommen haben. All diese geringen Einflüsse können die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen^[107].

Tabelle 16: Zusammenfassung der Gelpunkte von PU-001A.

T_R [°C]	Gelpunkt [min]	\emptyset -Zeit [min]	η^* am Gelpunkt [Pa·s]	\emptyset [Pa·s]
52	37	36 ± 2	14	13 ± 1
52	34		12	
52	38		13	

Bei Variation der Reaktionstemperatur zeigte sich eine nicht lineare Viskositätsänderung über die Reaktionszeit wie bei den vorherigen Messungen. Interessant dabei war, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen verlangsamte und bei höheren Temperaturen die Zeit bis zum Gelpunkt sich sehr verkürzte (siehe Abbildung 19).

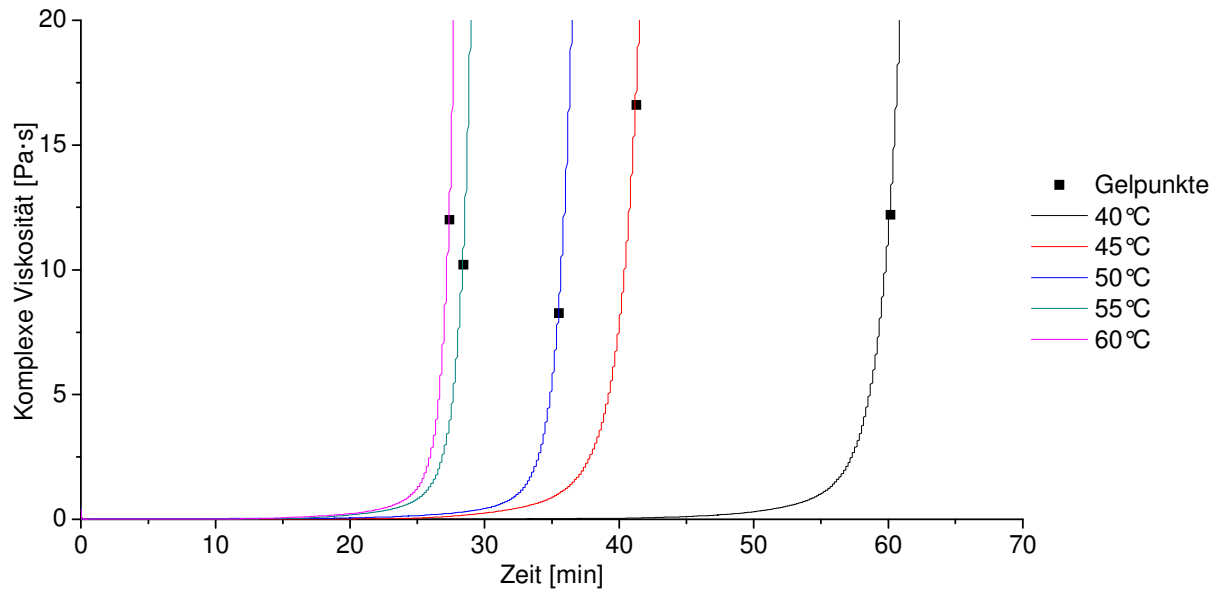


Abbildung 19: Viskositätsmessungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen von PU-001A.

Tabelle 17 zeigt die numerischen Werte der Gelpunkte bei den untersuchten Reaktionstemperaturen. Bei höheren Reaktionstemperaturen sind nur noch geringe Unterschiede in der Reaktionszeit zu erkennen. Es ist klar ersichtlich und in der Abbildung 19 graphisch dargestellt, dass der Gelpunkt mit steigender Temperatur abnimmt. Höhere Temperaturvariationen wären nicht sinnvoll wegen des schon sehr nahe liegenden Siedepunktes des Lösungsmittel Ethylacetats. Es wurden keine Blasen in den Proben festgestellt, die auf ein Sieden schließen lassen.

Tabelle 17: Gelpunkte in Variation der Reaktionstemperatur von PU-001A.

T_R [°C]	Gelpunkt [min]	η^* am Gelpunkt [Pa·s]
40	60	12
45	41	17
50	35	8
55	28	10
60	27	12

Bisher wurden die Messergebnisse der ersten Rezeptur (PU-001A) aufgeführt. Als Nächstes werden die Untersuchungsergebnisse der zweiten Rezeptur (PU-002A) dargestellt und erläutert. In Abbildung 20 wird am Beispiel der Rheometermessung der Temperatureinfluss auf den Viskositätsverlauf und die Gelpunkte der Komposition PU-002A verdeutlicht. Die Gelpunkte haben sich deutlich zu höheren Zeitpunkten verschoben, wenn kein zusätzlicher kurzkettiger Vernetzer verwendet wurde. Die komplexen Viskositäten der Gelpunkte liegen im Bereich von 10 bis 50 Pa·s und steigen zuvor exponentiell an.

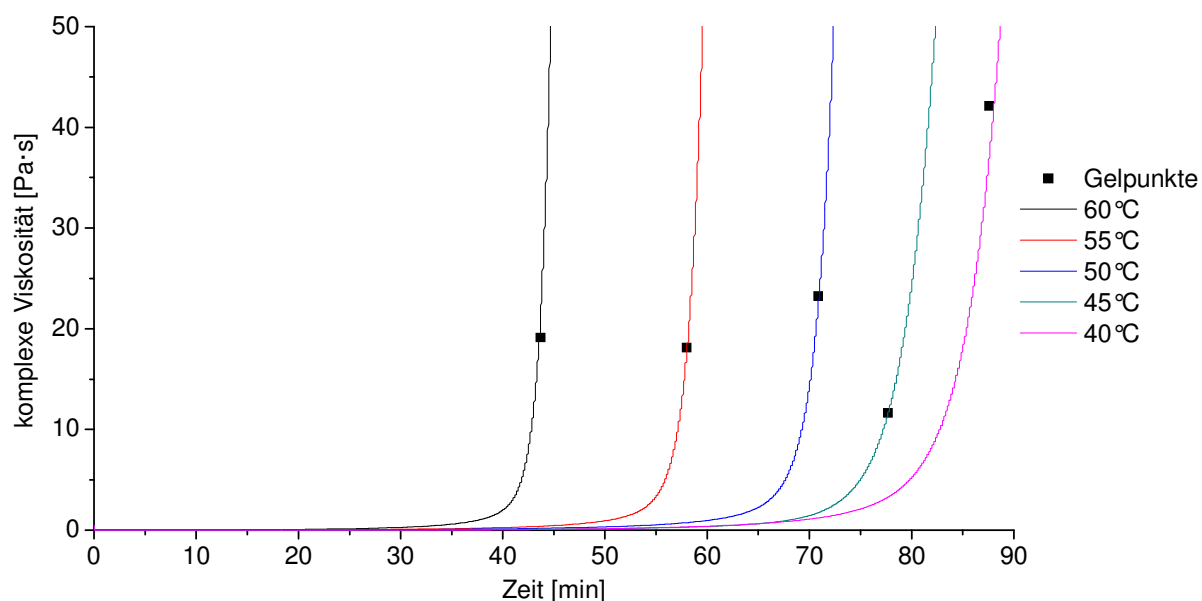


Abbildung 20: Viskositätsverlauf der Komposition PU-002A bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

In Tabelle 18 sind die Gelpunkte der Rezeptur PU-002A aus den Rheometermessungen enthalten. Diese Punkte weisen leichte Abweichungen vom Mittelwert auf, die im Allgemeinen jedoch nicht über 7 % liegen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Gelpunkte bei höheren Temperaturen wesentlich schneller erreicht wurden.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Gelpunkte der Rezeptur PU-002A.

T_R [°C]	Zeit [min]	Gelpunkt [min]	Abw. [min]	Fehler [%]
40	81,1	85,3	$\pm 3,7$	4.3
	87,3			
	87,6			
45	77,7	78,2	$\pm 0,7$	0.9
	79,0			
	77,9			
50	80,5	75,9	$\pm 4,8$	6.8
	70,9			
	76,2			
55	58,0	56,2	$\pm 3,8$	6.8
	51,8			
	58,8			
60	43,7	43,7	$\pm 2,0$	4.4
	45,7			
	41,8			

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigte schon bei einer kleinen Änderung der Temperatur von 5 °C eine große Wirkung. Die Gelpunkte wurden bei höherer Temperatur schneller erreicht. Dieser Temperatureinfluss kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. In vielen organischen Reaktionen kann eine Erhöhung der Temperatur um 10 K (z.B. 25 °C auf 35 °C) im Allgemeinen eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um Faktor zwei bis

vier zur Folge haben. Die zeitlichen Unterschiede machen deutlich wie wichtig die Einhaltung der Reaktionstemperatur ist. Höhere Reaktionstemperaturen sind in dieser Rezeptur (PU-002A) aufgrund der Siedetemperatur des Lösungsmittels Ethylacetat nicht möglich.

Neben den bisher durchgeführten Messungen ist ein Vergleich der Polymerisation im Rheometer (2 mL) und im Erlenmeyerkolben von besonderer Bedeutung. Deshalb wurden Synthesen der Polymere in einem 100 mL Erlenmeyerkolben (50 mL Ansätze) und in einem Rheometer durchgeführt, um deren Gelpunkte zu ermitteln. In Abbildung 21 sind die Ergebnisse dargestellt. Wie bei der Variation der Reaktionstemperatur führten verschiedene Katalysatormengen zu einem vergleichbaren, abnehmenden nicht linearen Zusammenhang. Bei hohen Katalysatormengen veränderte sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch geringfügig. Die Gelpunkte für die Reaktionen im Kolben (Abbildung 21) wichen von den Messungen im Rheometer ab und zeigten denselben abfallenden Trend. Die Synthesen im Kolben waren somit langsamer als die im Rheometer. Die durchgeführten Reaktionen unterschieden sich damit deutlich. Das Verhältnis des Reaktionsvolumens zur offenen Oberfläche im Reaktionsgefäß ist ein Faktor, der durch die erhöhte Reaktionstemperatur von 50 °C Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatte. Die Unterschiede der Gelpunkte wurden durch die größeren Verluste des Lösungsmittels während der Reaktion im offenen System gegenüber dem geschlossenen System verursacht. Die Vermischung im Rheometer war nicht die gleiche wie in einem Probenbecher, Erlenmeyerkolben oder Reaktor. Eine vollständige intensive Vermischung lag im Rheometer aufgrund des oszillierenden Versuchsaufbau bzw. -durchführung nicht vor. Die oszillierende Deformationsamplitude betrug 10 % (siehe Kapitel 4.3) und ermöglichte Viskositäten von reaktiven, einen Gelpunkt besitzenden Polymersystemen zu messen. Andere Messmethode, wie eine rotierende Rheometermessung, konnte nicht durchgeführt werden, da es sich bei dem zu untersuchenden System um ein reaktives System handelte. Wie schon in der Literatur beschrieben ist die oszillierende Rheometermessung die einzig mögliche Messmethode^[108]. Eine Erhöhung der Deformationsamplitude bzw. die Ausdehnung des Kegels verursachte eine starke Kräfteeinwirkung und beschädigte das Polymernetzwerk und hatte eine fehlerhafte Viskositätsmessung zur Folge. Es war somit wichtig eine geringe Deformationsamplitude für die oszillierende Rheometermessung zu wählen. Die Ergebnisse der Rheometermessungen geben einen sehr guten Einblick in die Reaktionskinetik von vernetzten Po-

lyurethanen und sind hilfreich für das Verständnis möglicher Störfaktoren, die während des Herstellungsprozesses auftraten. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurden die Gelpunkte für die weiteren Polyurethane im Labormaßstab im Kolben untersucht (siehe Abbildung 21), um sie später auf einen größeren Maßstab übertragen zu können.

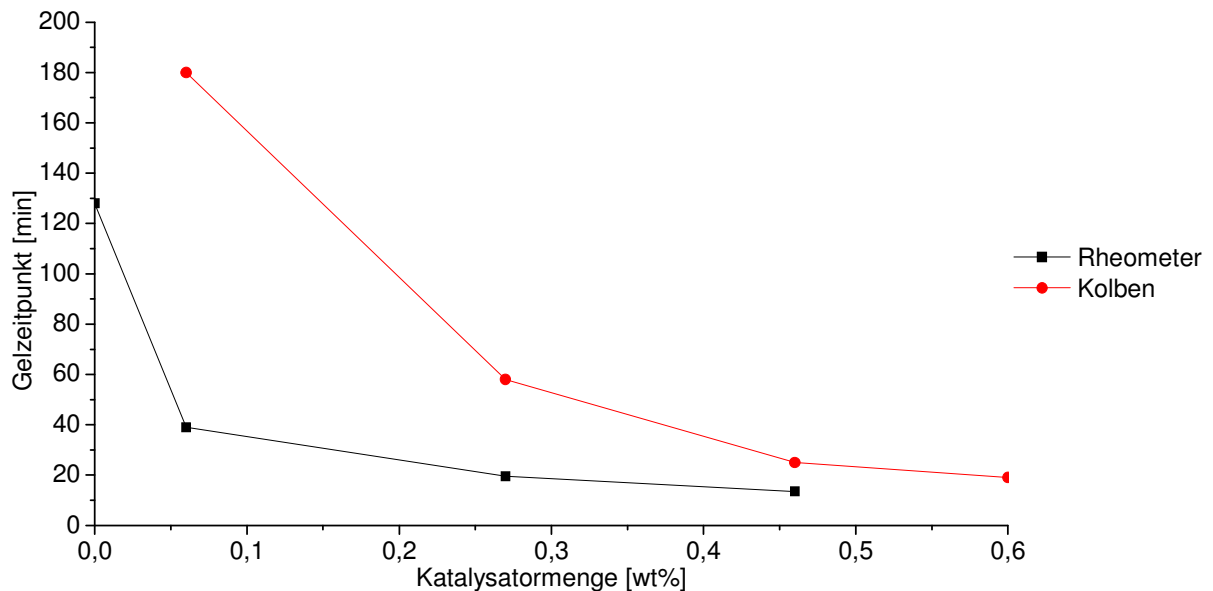


Abbildung 21: Vergleich der Gelpunkte im Rheometer und im Glaskolben ($T_R = 50\text{ °C}$).

Im Rahmen dieser Arbeit, die sich auch mit dem möglichen Scale-Up von Nanofiltrationskompositmembranen auf Basis von Polyurethan beschäftigt, werden Prozessparameter betrachtet, die für die Synthese und Verarbeitung der hergestellten Rakellösung wichtig sind. Um die Rakellösung vom Reaktor zur Rakelmaschine zu überführen musste die Reaktionsführung geändert werden, indem die Präpolymerlösung nach einer bestimmten Reaktionszeit mit Eis abgekühlt wurde. Mit diesem Abkühlungsschritt konnte ein besserer Verarbeitungszeitrahmen für die Herstellung von Membranen geschaffen werden. Ein wichtiger Prozessparameter dabei ist die Katalysatorzugabe, denn die Polymerisation von Polyurethan ist eine exotherme Reaktion, die durch Zugabe eines Katalysators beschleunigt wird^[109, 110]. Abbildung 22 demonstriert, dass bei Katalysatorzugabe die Temperatur infolge der exothermen Reaktion anstieg und später wieder auf die anfängliche, zum Homogenisieren verwendete Temperatur absank. Nach 15 Minuten Reaktionszeit sank die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Abkühlung mit Eis innerhalb von 5 min auf 20 °C. Anschließend wurde bei Raumtemperatur weitergerührt, wobei die Lösungstemperatur sich auf Raumtemperatur (30 °C) erwärmte. Diese Änderung der Reaktionstemperatur hatte wiederum einen Einfluss auf den Gelpunkt des Polymers. Die Ver-

mischung des Katalysators mit dem Lösungsmittel Ethylacetat war nicht für den Temperaturanstieg verantwortlich. Der anfänglich starke Anstieg der Reaktionstemperatur der untersuchten Rezeptur ist eine Folge der exothermen Reaktion, ausgelöst durch die Katalysatorzugabe. Dies bedeutet, dass bei anderen Rezepturen mit anderen Katalysatormengen die Temperatur bei Zugabe deutlicher zunimmt oder fast gar keinen Effekt hat. Nach Erreichen eines Temperaturmaximums kam es sogar zu einem Temperaturabfall. Ein Grund für diesen Temperaturanstieg und die darauffolgende Abkühlung ist die Monomerkonzentration im Verlauf der schrittweisen Polymerisation bzw. Polyaddition. Zwei beliebige Monomere in der Lösung konnten miteinander reagieren und neue Ketten bilden. Die Reaktion war somit nicht auf bereits wachsende Ketten wie bei einer Kettenpolymerisation beschränkt. Nach relativ kurzer Reaktionszeit waren die Monomere verbraucht und eine verlängerte Reaktion erhöhte die Molmasse des Polymers. Der Abfall der Reaktionstemperatur nach dem ersten Anstieg wiederum wurde mit dem Abkühlungseffekt durch die endotherme Verdampfung des Lösungsmittels zu erklären. Die exotherme Reaktionsenthalpie wurde durch die endotherme Verdampfungsenthalpie kompensiert. Ein Einfluss einer schlechten Wärmeisolation ist nicht gänzlich auszuschließen.

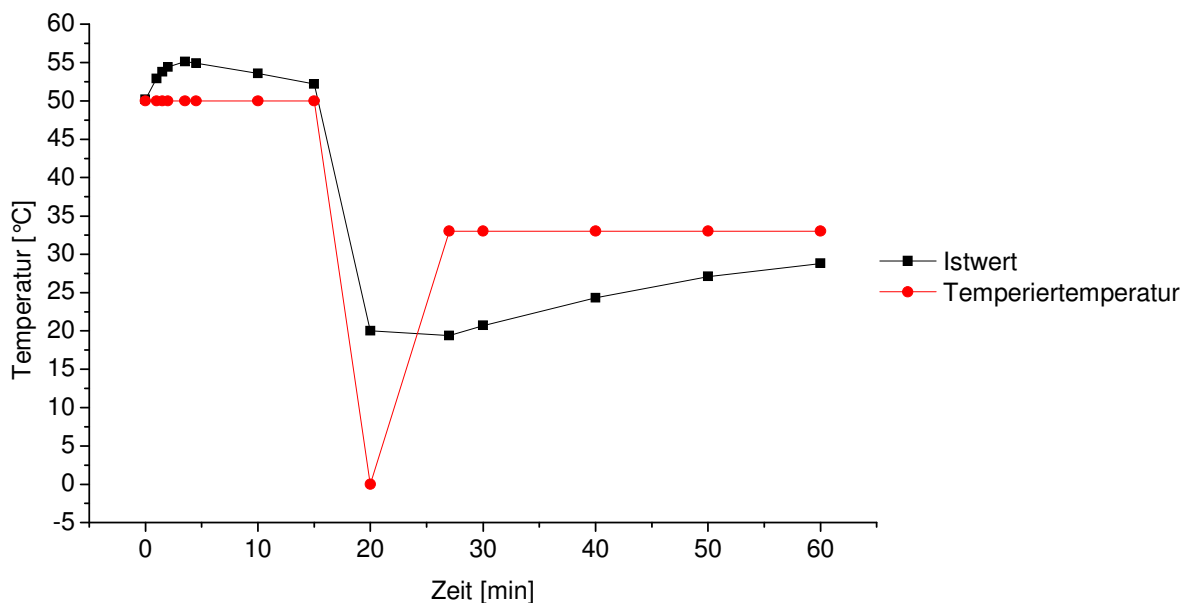


Abbildung 22: Temperaturverläufe nach Zugabe des Katalysators im Vergleich der Temperiertemperatur (Umgebungstemperatur/Temperierflüssigkeit) und der gemessenen Temperatur (Istwert).

Des Weiteren ist das Rakeln ein wichtiger Prozessparameter und wurde daher optimiert. Dazu wurden unterschiedliche Abkühlungszeiten getestet. Bei einer Rezeptur deren Gelpunkt bei 35 Minuten lag konnte ein ausreichender Verarbeitungszeitraum geschaffen werden, indem die Präpolymerlösung ab einer Reaktionszeit von

25 Minuten abgekühlt wurde. Durch diesen Vorgang konnte ein Zeitraum von 36 Minuten geschaffen werden, um das Präpolymer auf die Stützmembran zu rakeln und Membranen auf Basis von Polyurethan herzustellen (siehe Tabelle 19). Darüber hinaus musste die Präpolymerlösung aufgrund der Überführung zum Rakelort aus der Temperiereinheit genommen werden. Somit folgte auf die Absenkung der Reaktionstemperatur auf 20 °C eine Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur, die die Gelpunkte beeinflusste. Die Temperaturdifferenz kann zwischen 5 °C und 15 °C betragen. Die Variation der Raumtemperatur je nach Herstellungstag erschwert das Festlegen eines optimalen Rakelzeitpunkts. Eine Abweichung kann ab einer Temperaturdifferenz von 15 °C zu einem circa 15 Minuten früheren Gelpunkt führen.

Tabelle 19: Variation der Prozessparameter des Rakelns und deren Auswirkung.

Gewählter Zeitpunkt des Abkühlen während der Reaktion bei 50 °C [min]		
15	20	25
Resultierender Gelpunkt bei fortlaufender Reaktion bei 20 °C [min]		
71	65	61
Resultierender Verarbeitungszeitraum [min]		
56	45	36

Abbildung 23 zeigt Schichtdicken von Polymerfilmen, die bei verschiedenen Rakelzeitpunkten mit einem Rakelmesser von 200 µm hergestellt wurden. Die Präpolymerlösung beinhaltete 30 Gew.-% Polymerlösung, so dass sie einer theoretischen Schichtdicke von 60 µm (30 % von 200 µm bei einer geschätzten Polymerdichte von 1) entspricht. Es wurde angenommen, dass sich das Polymernetzwerk beim Trocknen nicht verändert. Die gemessenen Schichtdicken waren jedoch geringer, d.h. es fand eine Schrumpfung des Polymers während des Verdampfungsprozesses statt. Filme, die viel zu früh oder zu spät gerakelt wurden, waren durch Zerfließen des Films oder durch schon vorhandene Gelpartikel inhomogen. Bei der vorliegenden Messreihe nahm die Schichtdicke zu, je später die Präpolymerlösung gerakelt wurde. Ein Grund liegt an der zunehmenden Viskosität der reaktiven Rakellösung. Diese Trends ließen sich auch anhand des Rakelprotokolls der hergestellten Membranen und der REM-Bilder bestätigen.

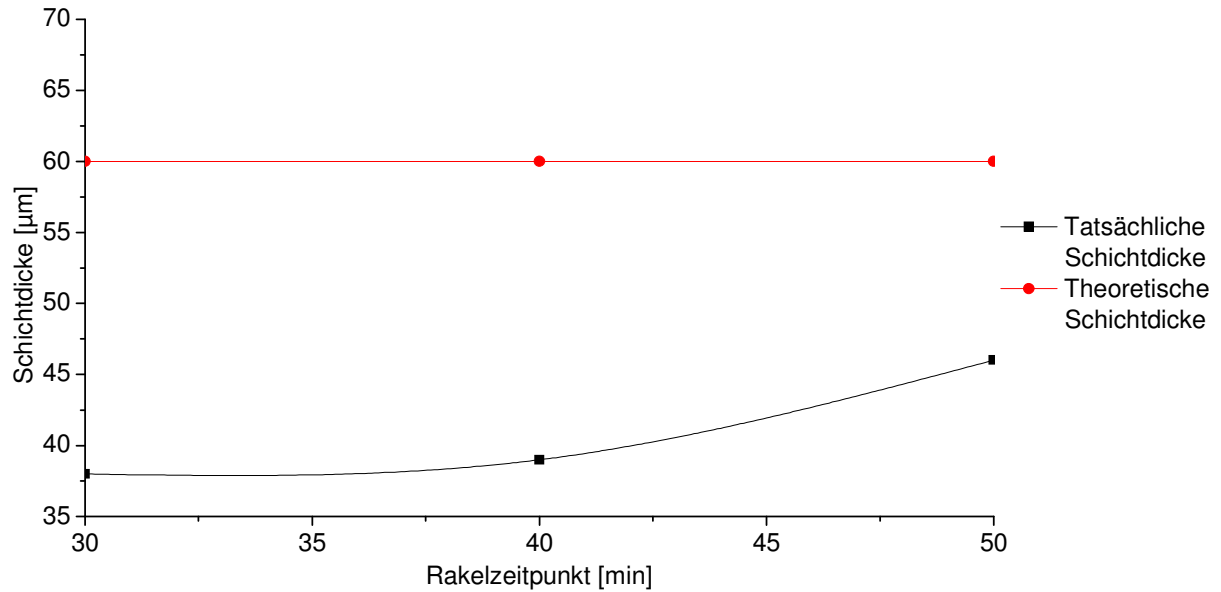


Abbildung 23: Variation der Rakelzeitpunkte und deren Einflüsse auf die Schichtdicke.

Die Quellungen von dickeren Filmen (PU aus 50 % PPG 726) waren tendenziell höher. In Abbildung 24 sind die volumetrischen Quellungen von zwei Polymerfilmen mit unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt, wobei der eine Film doppelt so dick ($36\ \mu\text{m}$) ist wie der andere ($18\ \mu\text{m}$). In den Fällen von Toluol, Ethylacetat und Ethanol war die Quellung sogar doppelt so hoch. Dieser Effekt könnte an einer anisotropen Struktur liegen. Im weiteren Verlauf wurden nur Filme mit gleichen Schichtdicken verwendet, um vergleichbare Messwerte zu garantieren.

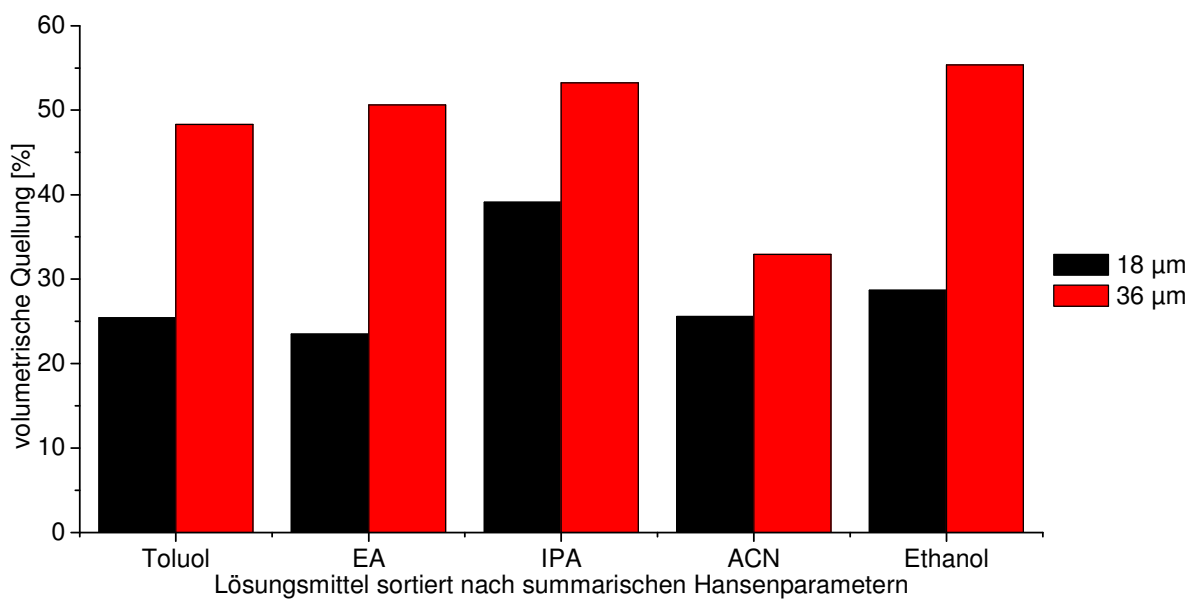


Abbildung 24: Vergleich der Quellungen von unterschiedlich dicken PU-Filmen aus 50 % PPG 726.

5.1.2 Einfluss der Lösungsmittel auf Ultrafiltrationsmembranen

In dieser Arbeit wurden drei kommerzielle Ultrafiltrationsmembranen auf Basis von Polyacrylnitril in Form einer Flachmembran mit Fingerstruktur ausgewählt und getestet. Diese Ultrafiltrationsmembranen kompaktierten ab einem Druckbereich von mehr als 5 bar^[111]. Das Verhalten der Membranen bei höheren Drücken und in verschiedenen Lösungsmitteln ist daher interessant. Die MPF-U20S von Koch Membrane Systems^[41] bestand aus einem vernetzten PAN auf einem Polypropylen oder Polyethylen Vlies. Eine genaue Spezifikation bezüglich der Vernetzer konnte nicht gemacht werden. Als Porenfüller diente Glycerin. Diese Membran war in allen Lösungsmitteln stabil, auch in DMF und NMP. Die Membranen PAN 400 und PAN 10 wurden von CUT Membrane Technology GmbH zur Verfügung gestellt und bestanden aus PAN mit einem Vlies aus PET. Die Oberfläche der Poren musste nicht mit einer Flüssigkeit benetzt werden, um die Stabilität der Porenstruktur zu gewährleisten.

Die drei verwendeten Ultrafiltrationsmembranen (Abbildung 25) besitzen im Querschnitt eine Fingerstruktur mit einer immer offener werdenden Morphologie. Die REM-Bilder zeigen die Beschaffenheit der selektiven Schicht der einzelnen Membranen. Auf den Oberflächen von MPF-U20S und PAN 400 sind Poren erkennbar. Für die PAN 400 Membran, die eine hohe Permeabilität besitzt, war dies zu erwarten. Für die MPF-U20S Membran waren die Poren auf der Oberfläche unerwartet groß im Vergleich zur vom Hersteller angegebenen Ausschlussgrenze (20 kDa). Die Membran PAN 10 zeigte eine ebene, lochfreie Oberfläche.

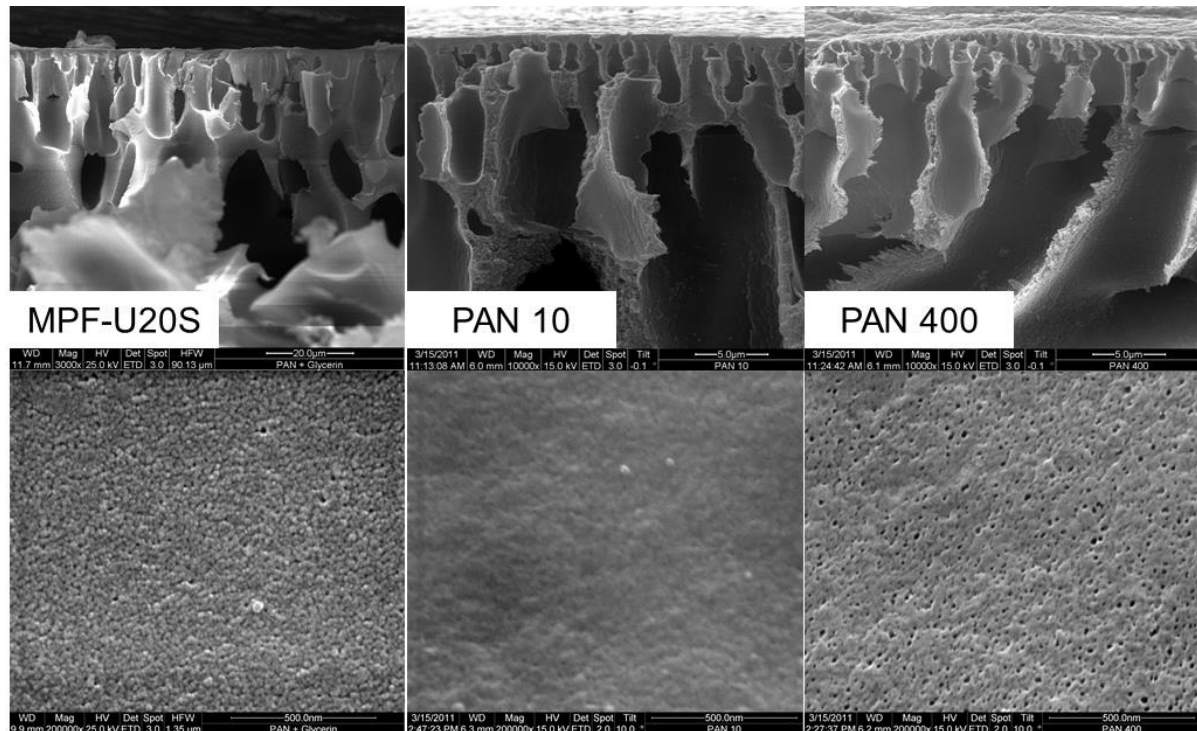


Abbildung 25: REM-Bilder der Ultrafiltrationsmembranen im Querschnitt und in der Oberflächenansicht.

In Tabelle 20 sind die Herstellerangaben einiger Kenndaten der Ultrafiltrationsmembranen für das Medium Wasser aufgelistet. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind die Permeatflüsse, die von MPF-U20S über PAN 10 zu PAN 400 hin ansteigen, durch den Druck zu dividieren. Der Rückhalt ist laut Hersteller bei der Membran PAN 400 am geringsten.

Tabelle 20: Spezifikationen von den Herstellern.

Membran	Medium	Temp. [°C]	Druck [bar]	Permeabilität [L/m ² h bar]	Rückhalt [20 kDa]
MPF-U20S	VE-Wasser	30	1	13,6	90 %
PAN 10	VE-Wasser	-	2	300	95 %
PAN 400	VE-Wasser	-	2	800	75 %

In Tabelle 21 sind die Herstellerspezifikationen, Literaturwerte und eigene Vergleichsmessungen für die Membran MPF-U20S aufgelistet. Für das Medium Wasser nennt der Hersteller bei 1 bar und 30 °C eine Permeabilität um 13,6 L/m²hbar. Die Literaturdaten zeigen die Permeabilitäten eines Lösungsmittelgemisches aus 70 % Ethanol und 30 % Wasser bei verschiedenen Drücken. Diese Daten sollen den Einfluss des Druckes auf die Permeabilität darstellen, die theoretisch konstant sein sollte. Eigene Messungen bei 6 bar verdeutlichten ebenfalls, dass die Permeabilitäten bei höheren Drücken noch weiter absanken.

Tabelle 21: Literaturdaten^[112] und eigene Messung im „Dead-End“-Modus der SelRo MPF U20S.

	Medium	Temp. [°C]	Druck [bar]	Permeabilität [L/m ² h bar]	Abw. [%]
Spezif. d. Hersteller	VE-Wasser	30	1	13,6	
Literatur	70% EtOH / 30% H ₂ O	RT	1,4	7,2	
	70% EtOH / 30% H ₂ O	RT	2,8	4,7	
	70% EtOH / 30% H ₂ O	RT	4,1	4,4	
Eig. Messungen	VE-Wasser	RT	6	3,0	±2,6
	2-Propanol	RT	6	12,2	±2,3
	VE-Wasser	RT	6	3,6	±6,0
	VE-Wasser (1W)	RT	6	2,1	±0,5
	VE-Wasser (3W)	RT	6	1,8	±4,0

Somit konnte nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Poren mit zunehmendem Betriebsdruck verengen, wodurch Permeabilität und Rückhalt verändert werden. Daraus resultierten zwei weitere Fragestellungen:

- A) Ist diese Veränderung reversibel?
- B) Gibt es Alterungserscheinungen?

Anhand der Literaturdaten^[112] wird schon erkenntlich, dass die Membranen bei erhöhtem Druck eine verringerte Permeabilität zeigen, was auf die Druckempfindlichkeit hindeutet. Die Ergebnisse der Flussmessungen mit Wasser zeigten somit eine noch geringere Permeabilität bei einem Druck von 6 bar. Dieser Effekt ist auf die Kompaktierung der Fingerstruktur der Membran zurückzuführen. Die anschließende Messung mit 2-Propanol zeigte, dass die Permeabilität höher war als erwartet. Wenn die Permeabilität mit der Viskosität normiert wird, dann ist die Permeabilität mehr als doppelt so hoch gegenüber der Messung mit Wasser. Dieses Ergebnis bedeutet, dass nicht nur die Viskosität einen Einfluss auf den Transportmechanismus hat, sondern auch andere Einflüsse eine Rolle spielen. Eine darauffolgende Messung mit Wasser nach der Messung mit 2-Propanol zeigte einen höheren Wasserfluss im Vergleich zur ersten Messung, obwohl diese Membran gründlich mit Wasser gespült wurde. Dies kann bedeuten, dass 2-Propanol im Polymer absorbiert wurde und die Porenoberfläche damit eine geringere Oberflächenspannung aufwies, die den Wasserfluss erhöhte. Bei Messungen über einen Zeitraum von drei Wochen [VE-Wasser (3W)] fiel die Permeabilität wieder ab. Anhand dieser Messungen wird deutlich, dass die Membranen vor der Messung in das jeweilige Lösungsmittel eingelegt werden muss, um das Gleichgewicht und einen konstanten Fluss schneller zu erhalten.

Neben einem guten Rückhalt und einer hohen Permeabilität ist eine weitere wichtige Voraussetzung, dass die Nanofiltrationsmembranen Drücke über 5 bar aushalten müssen, ohne ihre Eigenschaften gravierend zu verändern. Ein Betriebsdruck von bis zu 30 bar sind mögliche Bedingungen. Mit den Flussmessungen unter unterschiedlichen Bedingungen konnten anhand der Abbildung 26 die Einflüsse der verschiedenen Lösungsmittel und des Betriebsdrucks gezeigt werden. Die Flussmessungen der PAN 400 in verschiedenen Lösungsmitteln wurden in einer „Dead-End“-Filtrationszelle bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Kapitel 4.9.1). Messungen für PAN 400 bei 14 bar sind aufgrund des begrenzten Volumens der Zelle im „Dead-End“-Setup schwierig durchzuführen, da konstante hohe Flüsse schwer einzustellen bzw. zu messen sind. Um die Permeabilitäten untereinander vergleichen zu können, wurde diese mit der dynamischen Viskosität normiert. Somit zeigten die Flussmessungen bei 1 bar ähnliche normierte Permeabilitäten für Hexan, Toluol, Ethanol und Wasser, die um 600 cP L/m²hbar lagen. Die normierte Permeabilität für Isopropanol (IPA) fiel etwas höher aus und lag bei den Messungen bei 6 und 14 bar nur etwas niedriger. Die normierte Permeabilitäten von Hexan, Toluol und Wasser fielen mit Druckzunahme stark ab. Messungen bei 14 bar für Hexan und Toluol konnten nicht durchgeführt werden, da die hohen Flussraten durch die Membran eine zu starke Streuung verursachten. Ethylacetat und Acetonitril besaßen wesentlich geringere normierte Permeabilitäten bei allen Drücken als die anderen Lösungsmittel, wobei hier die Flüsse von Acetonitril am geringsten waren.

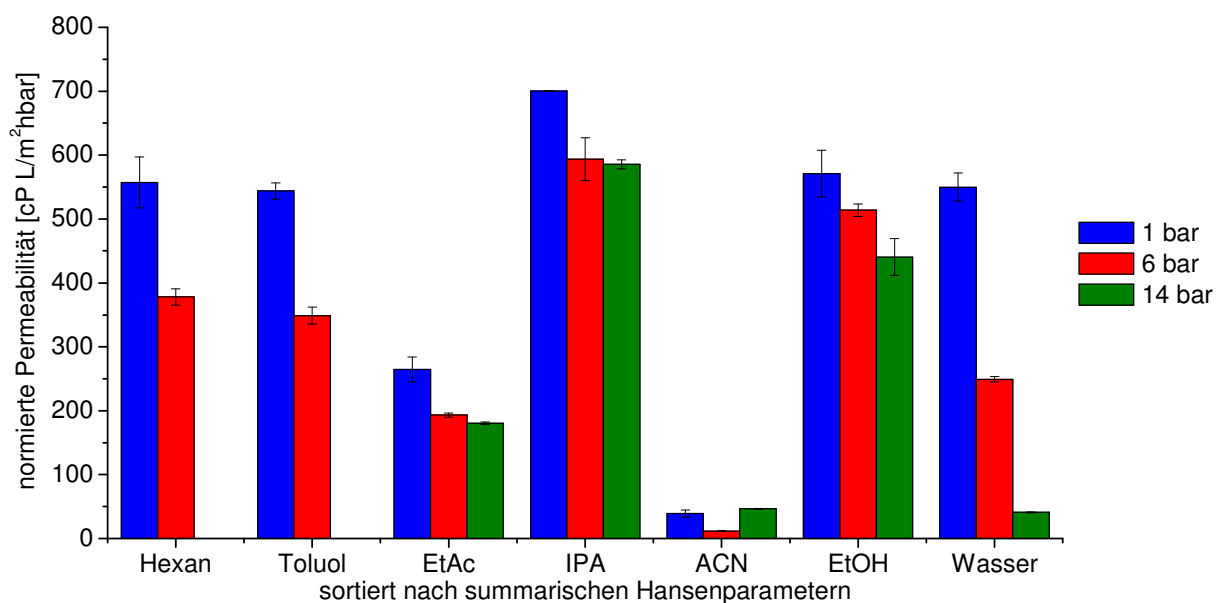


Abbildung 26: Viskositätsnormierte Permeabilitäten von PAN 400 Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.

Die Vermessung von PAN 10 (siehe Abbildung 27) unter den gleichen Bedingungen (siehe Kapitel 4.9.1) wiesen wesentlich geringere normierte Permeabilitäten und andere Trends auf als die von PAN 400. Bei höheren Drücken fielen die Permeabilitäten nicht mehr so deutlich ab wie bei PAN 400. In Abbildung 27 ist erkennbar, dass Hexan und Wasser tendenziell höhere normierte Permeabilitäten im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln besitzen. Für Toluol konnte bei 1 bar kein Fluss gemessen werden.

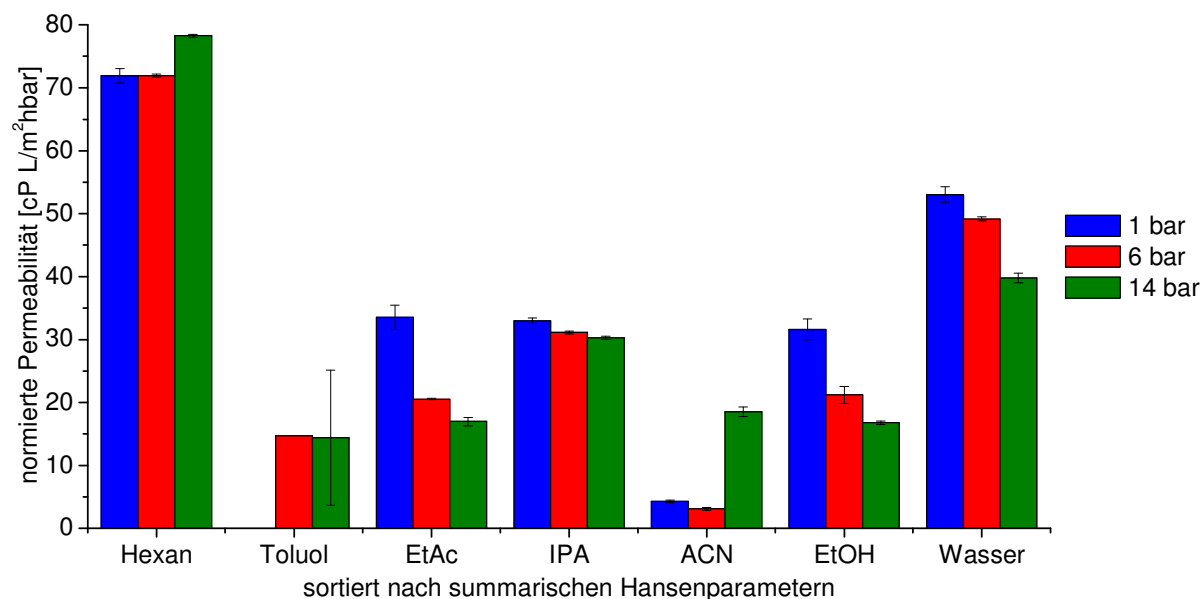


Abbildung 27: Viskositätsnormierte Permeabilitäten von PAN 10 Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.

Bei der Membran von Koch Membrane Systems fielen die normierten Permeabilitäten für DMF in den Bereich für typische Nanofiltrationsmembranen, wobei die Permeabilität von NMP höher war als die von DMF. Des Weiteren lagen die normierten Permeabilitäten von Isopropanol, Acetonitril und Wasser in einem niedrigeren Bereich von 5 bis 25 cP L/m²hbar. Hexan und Toluol hatten dagegen bei 1 bar hohe normierte Permeabilitäten von ca. 80 cP L/m²hbar. Auch hier konnten keine Messungen bei 14 bar für Hexan und Toluol durchgeführt werden, da die hohen Flussraten durch die Membran eine zu starke Streuung verursachten.

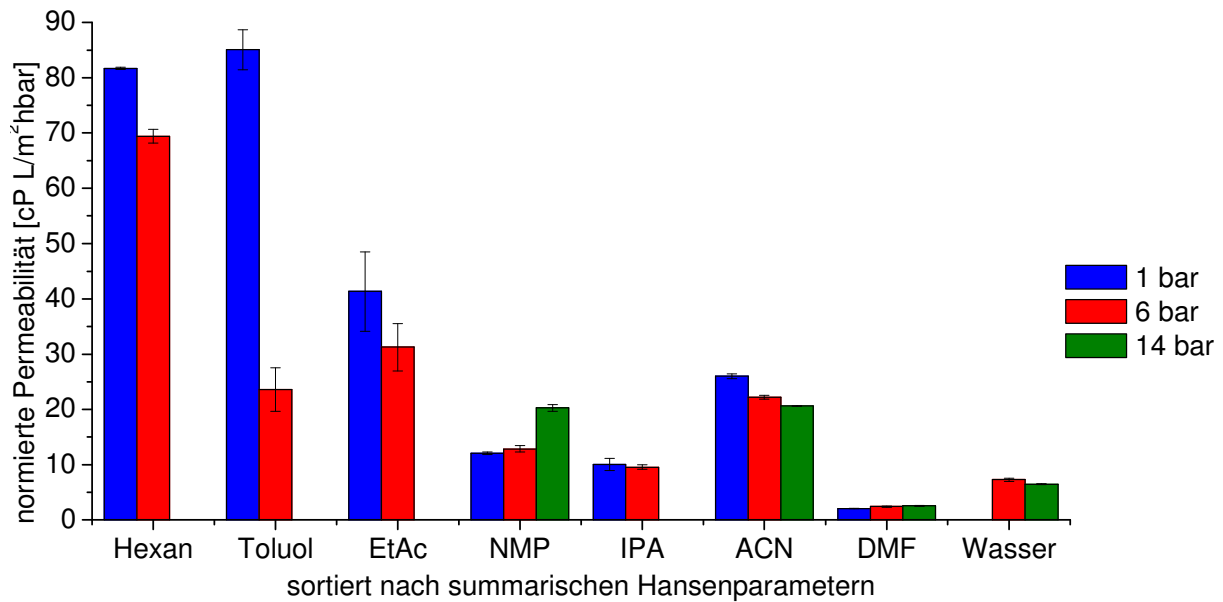


Abbildung 28: Viskositätsnormierte Permeabilitäten der MPF-U20S Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.

Die niedrigen Permeabilitäten der MPF-U20S für DMF und NMP in der Abbildung 28 sind mit der Quellung des vernetzten Polyacrylnitrils zu erklären. Der Porenradius wird durch das Quellen verkleinert und damit verringert sich der Fluss durch die Membran (siehe Abbildung 29).

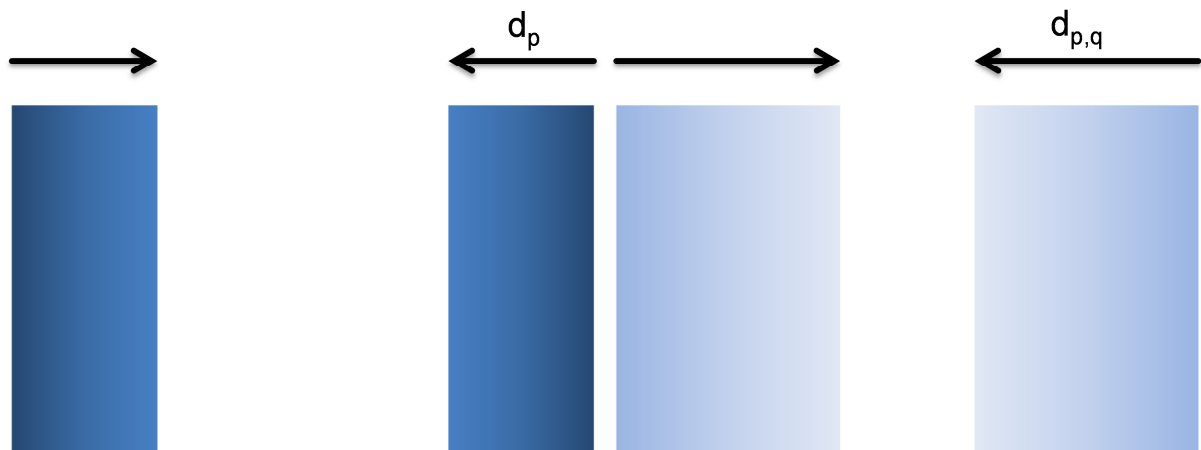


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Lösungsmiteleinflusses auf die Membran. Der Porenradius einer Membran im trockenen Zustand (links) ist größer als der Radius einer Membran im gequollenen Zustand.

Darüber hinaus trat ein Problem mit unpolaren Lösungsmitteln und dem Druckaufbau mit Argon auf. In der Literatur wurde dieses Phänomen bereits erwähnt^[3]. Durch den Druckaufbau mittels eines Gases löst sich dieses im Feed und perlt schon in der Membran wegen der Druckdifferenz direkt hinter der Membranoberfläche wieder aus (siehe Abbildung 30). Der Lösungsmittelfluss kann durch dieses Phänomen reduziert bzw. so beeinträchtigt werden, dass er kaum messbar ist. Bei der PAN 10 war zum

Beispiel aufgrund der „Gasfreisetzung“ bei Toluol kein Fluss messbar. Der Einfluss der „Gasfreisetzung“ nahm zu den polaren Lösungsmitteln hin ab, da diese ein höheres Absorptionsvermögen besitzen. Ein Messaufbau, dessen Druckaufbau über eine Pumpe erfolgt, ist die bessere Alternative um solche Effekte zu verhindern. Dieser Messaufbau wurde mit HPLC-Pumpe/Membranpumpe in einer kontinuierlichen Anlage umgesetzt (siehe Kapitel 4.9).

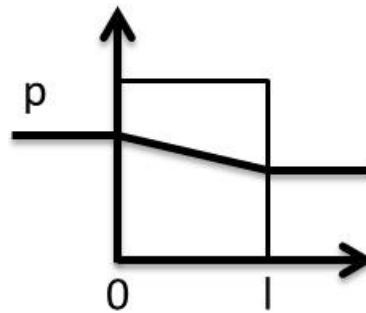


Abbildung 30: Druckabfall im Poren-Fluss-Modell entlang des Membranquerschnitts (p = Druck).

Beim graphischen Vergleich der normierten Permeabilitäten der Stützmembranen in Abbildung 31 ist gut zu erkennen, dass die PAN 400 in allen Lösungsmitteln sehr hohe normierte Permeabilitäten aufweist. Dadurch würden die Permeabilitäten der resultierenden Nanofiltrationsmembranen am wenigsten von der Permeabilität der Stützmembran beeinflusst, d.h. PAN 400 scheint als Stützmembran am geeignetsten. Weitere Tests bezüglich der Herstellung von Kompositmembranen auf Basis von PAN 400 als Vlies wurden durchgeführt, die im nächsten Unterkapitel beschrieben werden.

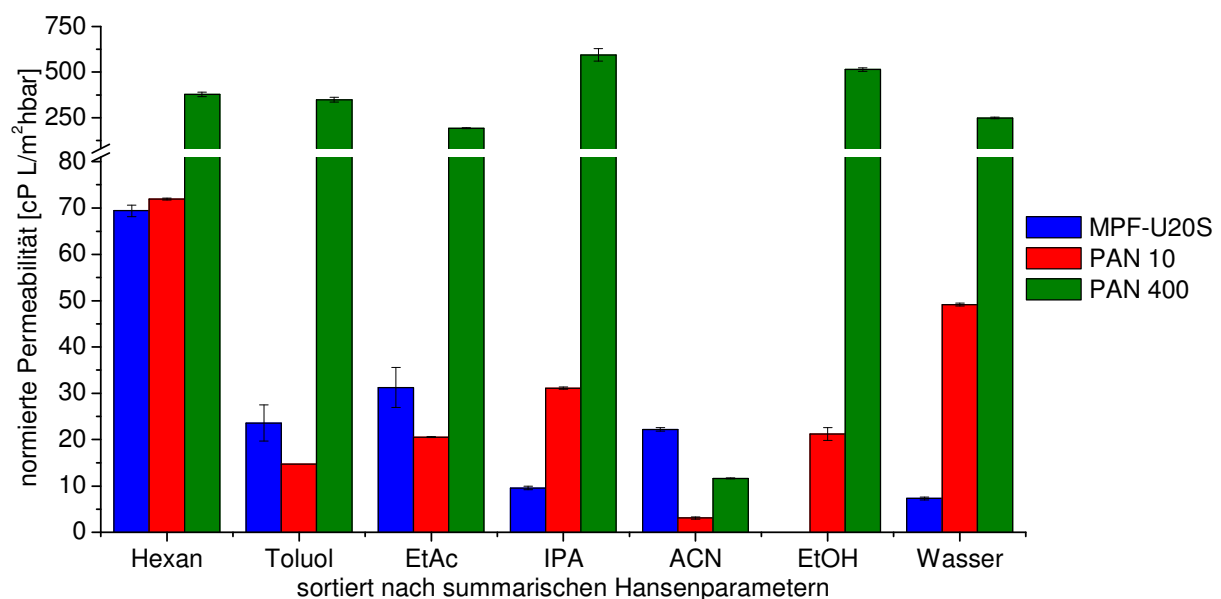


Abbildung 31: Vergleich der drei untersuchten Membranen auf ihre normierten Permeabilitäten bei 6 bar.

In der Abbildung 32 wird die Korrelation der normierten Permeabilität mit dem Energieabstand des Lösungsmittels zum Polyacrylnitril, bezogen auf dessen Hansenparameter ($\delta_D = 17,8$; $\delta_P = 5,0$; $\delta_H = 2,6$), dargestellt. Je näher das Lösungsmittel zum Polymer ist, desto stärker sinkt die Permeabilität. Dieses Phänomen kann mit der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der Porenwand bzw. dem Polymer erklärt werden (vgl. Abbildung 29). Je stärker diese Wechselwirkung ist, d.h. je kleiner die Parameterdifferenz ist, desto größer ist der Transportwiderstand und umso niedriger ist folglich die Permeabilität^[113]. In der Konsequenz sind Anwendungen mit diesen Membranen in Acetonitril eher nachteilig.

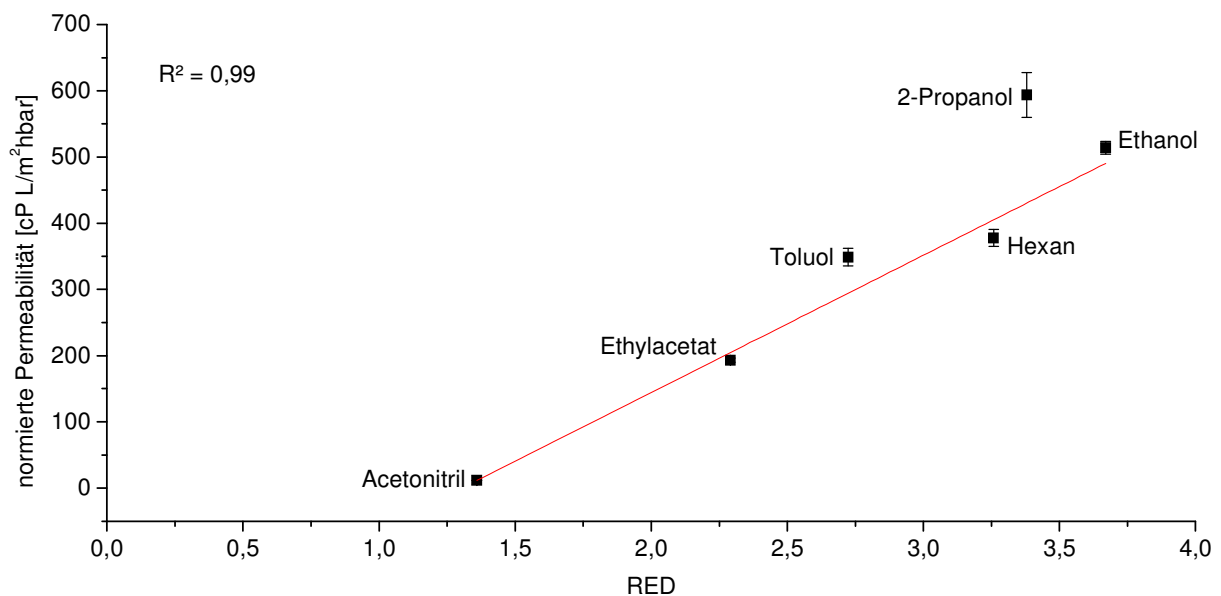


Abbildung 32: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von PAN 400 mit der relativen Energiedifferenz (RED).

Zurzeit sind die Membranen von CUT Membrane Technology GmbH die einzigen verfügbaren Polyacrylnitrilmembranen für die Ultrafiltration in Form einer Flachmembran auf dem Markt. Um die Kompaktierungseffekte zu reduzieren, wäre eine Membran mit Schwammstruktur von Interesse. Anders als bei der PAN 400 sind Kompaktierungseffekte bei Membranen mit Schwammstruktur nicht so stark ausgeprägt. Das hängt damit zusammen, dass die Poren kleiner sind bzw. die Porenstruktur stabiler ist und somit die Membran durch äußere Krafteinwirkung wie Druck nicht so stark kompaktiert werden kann^[111].

Zur Untersuchung der Stützmembranen kann abschließend festgehalten werden, dass PAN-Membranen prinzipiell für gängige Lösungsmittel, außer DMF und NMP, genutzt werden können. Jedoch sollten die Stützmembranen in keinem Lösungsmit-

tel stark quellen, in möglichst allen Lösungsmitteln chemisch stabil, unter Druck formstabil bleiben (Schwammstruktur) und bis 100 °C temperaturstabil sein. Die vernetzte PAN-Membran MPF-U20S erfüllt zwar diese Kriterien, jedoch darf sie in keinem Herstellungsschritt austrocknen und ist daher ungeeignet. Die einzigen Membranen, die kommerziell erhältlich sind und diese Kriterien erfüllen, sind keramische Membranen. Diese Membranen haben allerdings den Nachteil, dass sie im Endpreis teurer sind und nicht als Wickelmodule verarbeitet werden können.

5.1.3 Einfluss des Porenfüllers und der Stützmembran auf die Herstellung von Kompositmembranen

Für die Herstellung von Kompositmembranen, die reproduzierbare Flüsse aufweisen sollen, ist es notwendig einen Porenfüller zu verwenden, damit die Poren in der Stützmembran nicht blockiert werden. Der ausgewählte Porenfüller muss diverse Kriterien erfüllen:

1. Er darf nicht mit der Präpolymer-Lösung reagieren.
2. Er darf sich nicht mit der Präpolymer-Lösung vermischen.
3. Er soll einen möglichst niedrigen Dampfdruck besitzen.

In der Membranwissenschaft und in der Industrie werden die Poren in Membranen bei Bedarf mit einem Solvens gefüllt. Der Porenfüller wird eingesetzt, um die Porenstruktur zu erhalten. Der gängigste Porenfüller ist Glycerin, welches nicht leicht flüchtig ist, eine hohe Viskosität aufweist und die Porenoberfläche gut benetzt^[114]. Das Glycerin reagiert jedoch mit der Präpolymerlösung und wurde daher zur Herstellung von Kompositmembranen auf Basis von MPF-U20S als Vlies durch Tetralin ersetzt. In der nachfolgenden Tabelle 22 sind mögliche und bisher verwendete Porenfüller aufgelistet. Tetralin wurde in der Vorarbeit von Enrico Florian^[97] mit Erfolg verwendet, jedoch ist das Arbeiten mit dem gesundheitsgefährdenden Stoff schlecht anwendbar. Deswegen wurde ein Porenfüller gesucht, der möglichst den Anforderungen entspricht. Hierbei wurde ein Polyethylenglycoldimethylether (PEGDME) als Porenfüller ausgesucht. Aufgrund des relativ günstigen Preises fiel die Entscheidung auf PEGDME 150 als zusätzlichen Porenfüller.

Tabelle 22: Übersicht über mögliche Porenfüller und deren Eigenschaften.

Substanz	MW [g/mol]	Sdp. [°C]	Dampfdruck [Pa]	Visko. [mPas]	Zustand	Preis [€/L]
Glycerin	92	182	<0.1	1412 (20 °C)	flüssig	88
Tetralin	132	207	24	-	flüssig	87
PEGDME 150	150	≈216	-	-	flüssig	75
PEGDME 250	250	>250	-	-	flüssig	526
PEGDME 375	375	>250	-	-	flüssig	-
PEGDME 500	500	>250	1	-	flüssig	860

Um die ausgewählten Porenfüller zu testen musste für die MPF-U20S-Membran das in den Poren vorhandene Glycerin aus der Membran entfernt werden. Es kann mit Ethanol oder Wasser ausgewaschen werden. In dieser Arbeit wurde Ethanol als Waschmedium verwendet, um möglichst wenig Wasser ins Polymer einzubringen, da dies später mit den Isocyanaten reagiert und zur Blasenbildung führt. Tetralin mischt

sich zudem besser mit Ethanol als mit Wasser. In Tabelle 23 sind verschiedene durchgeführte Waschschrte beschrieben. Für den Austausch des Porenfüllers wurden Ethanol und Hexan verwendet. Dabei war es wichtig, dass die Membran nicht austrocknete. Falls dies eintrat, so konnte sie nicht mehr für die Herstellung der Kompositmembran genutzt werden, da die selektive Schicht der Membran brüchig wurde. Die Membran konnte auch nicht durch andere Lösungsmittel oder Reagenzien reaktiviert werden. Damit sind die Methoden drei und vier ungeeignet. Die Vorbehandlung mit Ethanol/Tetralin war erfolgreich und die Membran konnte über Monate in Tetralin gelagert werden.

Tabelle 23: Vorbehandlung der MPF-U20S zum Austausch von Glycerin mit dem Porenfüller Tetralin.

Abbildung der Versuchsanordnung der im 1. und 2. Schritt durchgeführten Versuche, die sich auf die Lagerdauer des Polymeren beziehen						
Nr.	Teilschritte				Lagerdauer [d]	Ergebnis
1	EtOH	Tetralin			1	flexibel /etwas brüchig
3	EtOH	Tetralin			119	flexibel /etwas brüchig
4	EtOH	trocknen	Hexan	Tetralin	119	sehr brüchig
5	EtOH	trocknen	Tetralin		1	sehr brüchig

Mit Tetralin und der MPF-U20S wurde eine Kompositmembran mit Hilfe eines 10 µm Rakelmesser hergestellt. In Abbildung 33 ist links der Querschnitt einer MPF-U20S Membran dargestellt und auf der rechten Seite eine hergestellte Kompositmembran mit einer Permeabilität von 0,3 L/m²hbar in 2-Propanol. Diese Permeabilität war deutlich niedriger als die Permeabilität der reinen Stützmembran, die um 9,5 L/m²hbar lag. Einschränkungen in der Verwendung von der MPF-U20S Membran für die Herstellung von Nanofiltrationsmembranen waren die Lagerung in Glycerin und/oder der Austausch des Porenfüllers. Aus diesem Grund wurden zusätzlich alternative Membranen aus PAN 400 und PAN 10 mit PEGDME 150 und Tetralin getestet.

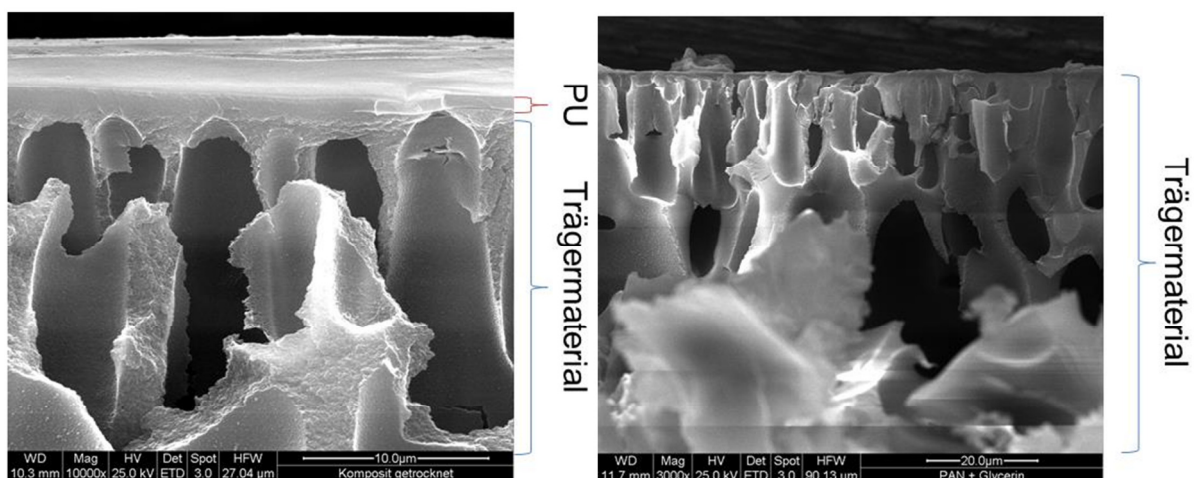


Abbildung 33: REM-Bilder einer MPF-U20S von Koch Membrane Systems (links) mit einer Permeabilität von 7,5 L/m²hbar in 2-Propanol und eine hergestellte Polyurethan Nanofiltrationsmembran (PU-001) mit einer MPF-U20S Membran (rechts) 0,3 L/m²hbar in 2-Propanol. Alle Flussmessungen wurde bei 6 bar und RT durchgeführt.

Mit den Ultrafiltrationsmembranen PAN 10 und PAN 400 wurden einige Variationen durchgeführt (siehe Tabelle 24), um eine geeignete Stützmembran und einen geeigneten Porenfüller auszuwählen.

Tabelle 24: Herstellungsparameter von Membranen auf Basis von PU-001.

Membran	A	B	C	D	E	F
Vlies	PAN 400	PAN 400	PAN 10	PAN 10	PAN 400	PAN 10
Porenfüller	PEGDME	Tetralin	PEGDME	Tetralin	PEGDME	PEGDME
T_{Aushärten} [°C]	40	40	40	40	40	40
t_{Aushärten} [h]	24	24	24	24	1,5	1,5
Rakeln [min]	70	66	64	72	69	77
Gelpunkt [min]	81	75	75	78	76	82

In Abbildung 34 sind in den REM-Bildern die Schichtdicken vermerkt. Durch kleine Unterschiede in den Einwaagen der Komponenten und unterschiedliche Raumtemperaturen am jeweiligen Herstellungstag variierten die Gelpunkte der einzelnen Synthesen. Der Rakelzeitpunkt wurde visuell nach der Trombentiefe ermittelt und konnte daher variieren. Die veränderten Reaktionsbedingungen führten dazu, dass der Zeitraum einer adäquaten Viskosität sich verlängerte oder verkürzte und sich somit unterschiedliche Schichtdicken von Polyurethan (PU-001) ergaben. Zusätzlich war die Erfassung des Rakelzeitpunktes vom Operator abhängig. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Porenfüllern kam es bei Tetralin zu einer Phasenseparation für die Membran B und D. Die Schichtdicken waren größer als die theoretische Schichtdicke. Die zuvor hergestellten Kompositmembranen auf Basis der MPF-U20S hatten ein homogenes, dichtes Polymernetzwerk auf der Membranoberfläche und zeigten, dass Tetralin zur Herstellung von Nanofiltrationsmembran eingesetzt werden konnte. Das gleiche galt auch für die Vorbehandlung mit PEGDME 150 (Abbildung 34). Hier spielen nun die Schichtdicken eine größere Rolle, da diese eine gravierende Auswirkung auf die Permeabilität haben. Mit einer Rakelgeschwindigkeit von 25 mm/s kam es zu keinerlei Inhomogenitäten in der Schicht. Höhere Geschwindigkeiten führten zu Vibrationen des Gerätes, welches eine inhomogene Beschichtung zur Folge hatte. Eine zu niedrige Rakelgeschwindigkeit hat zur Folge, dass die Reaktion zu weit fortschreiten kann. Die daraus resultierende höhere Viskosität der Rakellösung kann ebenfalls zu inhomogenen Schichten führen. Trotz erfolgreicher Herstellung einer Kompositmembran aus MPF-U20S ist ein Argument gegen die Koch Membran, dass ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt eingeführt werden bzw. die Vorbehandlung der MPF-U20S mehrere Schritte beinhalten musste. Die Herstellung der Kompositmem-

bran mit den anderen Ultrafiltrationsmembranen PAN 10 und PAN 400 konnte erfolgreich durchgeführt werden.

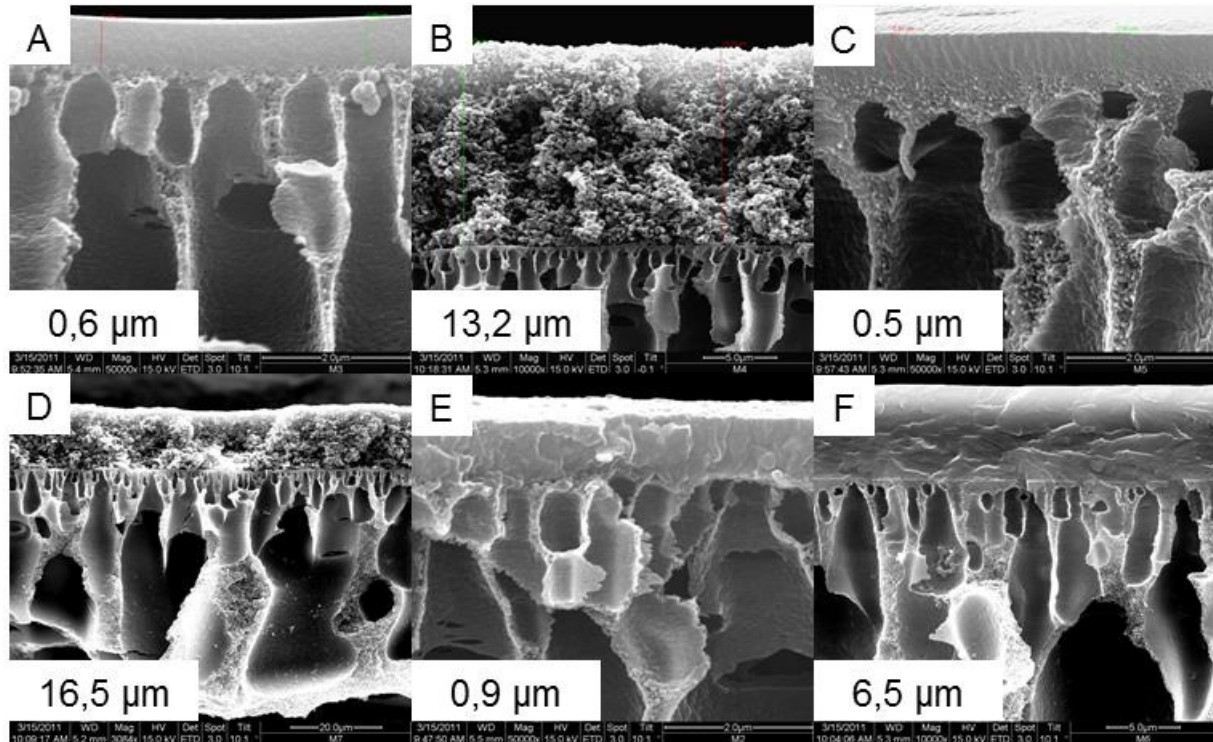


Abbildung 34: REM-Bilder von sechs verschiedenen Nanofiltrationsmembranen auf Basis von PU-001 (A-F) mit Angabe der selektive Trennschichtdicke, die mit unterschiedlichen Stützmembranen, Porenfüllern und Aushärtezeiten hergestellt wurden (vgl. Tabelle 24).

Die Membranen, die mit Tetralin vorbehandelt wurden, zeigten eine Phasenseparation des Polymers. Das verbliebene Tetralin kann durch Mischung mit der Polyurethanlösung eine Phasenseparation des Polymers auslösen. Die Hansenparameter in Abbildung 35 wurden mit Hilfe des Programmes HSPiP nach der „Yamamoto Molecular Breaking“-Methode berechnet, falls diese nicht in der Datenbank des Programms vorhanden waren (siehe Kapitel 8.3). Diese Methode berechnet über bekannte Werte von funktionellen Gruppen die Hansenparameter. Bei Betrachtung der Hansenparameter von Tetralin, PEGDME 150 und Polyurethan (40 °C, 1,5 h) ist der Abstand zwischen Polymer und den Porenfüllern im Bezug zu den einzelnen Anteilen ablesbar. Abhängig vom dispersiven Anteil ($\Delta\delta_D$) sind beide Porenfüller nicht erheblich weit entfernt von Polyurethan, wobei laut der Theorie der disperse Anteil einen größeren Einfluss auf die Löslichkeit hat als die anderen Anteile haben. Auch der Abstand des Wasserstoffbrückenanteils der beiden Porenfüller in Relation zum Polymer ist nicht viel unterschiedlicher. PEGDME 150 befindet sich nur vom polaren Anteil her gesehen näher am Polyurethan als Tetralin. Membranen, die mit

PEGDME 150 vorbehandelt wurden, weisen einen dichten Polymerfilm auf der Stützmembran auf. Eine Phasenseparation war bei keiner Präparation der Membranen mit PEGDME 150 aufgetreten. Dies kann an den geringen Abständen des PEGDME 150 zu den Lösungsmitteln liegen, da diese sich leichter mischen lassen. Tetralin und Ethylacetat sind weiter voneinander in Bezug auf den dispersiven Anteil entfernt und sind somit schlechter löslich. Das Polymer kann daher durch die Segregation des Porenfüllers ausfallen.

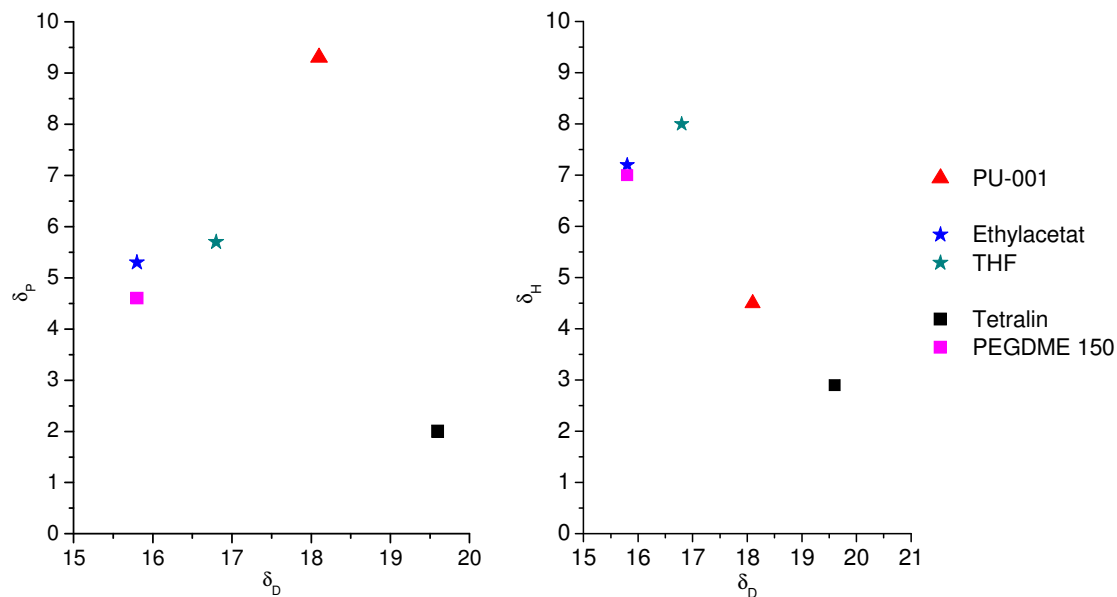


Abbildung 35: Hansenparameter von Lösungsmitteln, Porenfüllern und Polyurethan.

Bei einem Vergleich der Schichtdicken mit den Permeabilitäten (siehe Tabelle 25) wird deutlich, dass die PAN 400 tendenziell höhere Permeabilitäten aufweist als die PAN 10.

Tabelle 25: Schichtdicken, Permeabilitätsdaten von Membranen auf Basis von PU-001.

	Membran	A	B	C	D	E	F
Schichtdicke [μm]		0,6	13,2	0,5	16,5	0,9	6,5
Permeabilität [$\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$]	EA (Batch)	2,0	0,8	0,5	0,1	3,1	0,4
Permeabilität [$\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$]	IPA (Konti)	0,5	0,2	0,5	0,1	2,1	0,1

Eine Korrelation der Permeabilitäten mit den Schichtdicken ist sinnvoll, da in vielen Fällen der Durchfluss durch die Membran außer von der Porengröße bzw. dem freien Volumenelement auch von der Porenlänge bzw. Schichtdicke abhängt (vgl. Hagen Poiseuille, Kapitel 2.1.2). In Abbildung 36 sind die Permeabilitäten von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanmembranen dargestellt. Die Membranen, die 24 Stunden ausgehärtet wurden, haben eine lineare Korrelation zur selektiven Trennschichtdicke. Die Membranen, die 1,5 Stunden ausgehärtet wurden, zeigen auch ei-

nen steigenden Trend mit abnehmender Schichtdicke. Sie müssen aber aufgrund anderer Eigenschaften des Polymers und der daraus resultierenden Permeabilität getrennt von den anderen Membranen in Abbildung 36 betrachtet werden. Somit hat die Dicke der Polyurethanschicht einen Einfluss auf die Permeabilität der Membran.

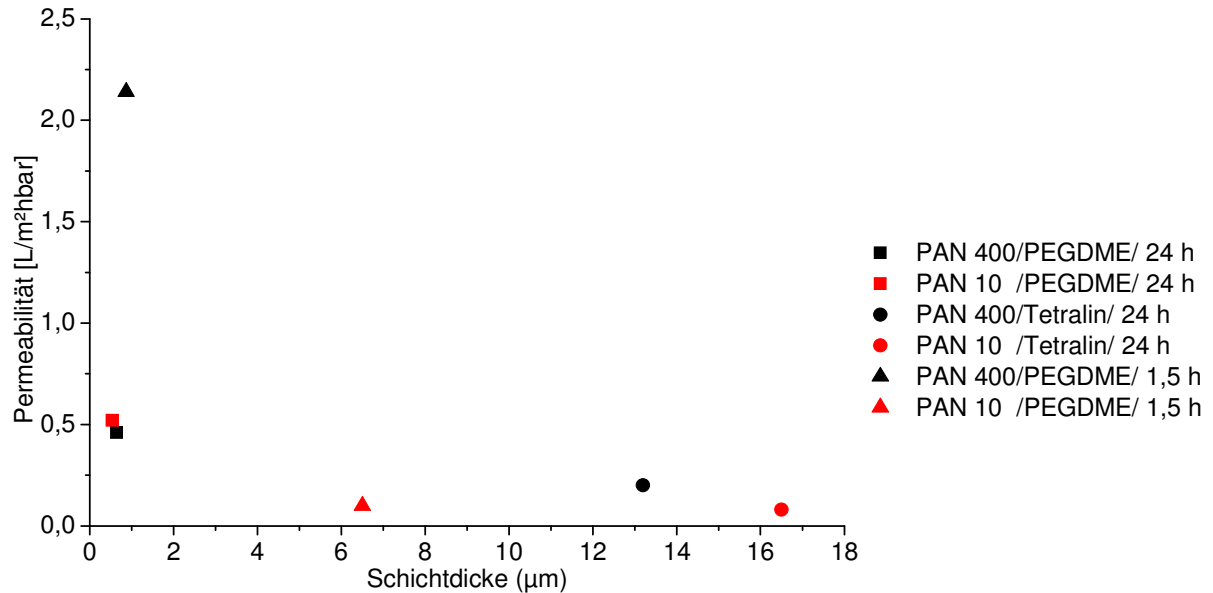


Abbildung 36: Korrelation der Permeabilität von 2-Propanol mit der Trennschichtdicke.

In Übereinstimmung mit der Literatur^[113] nimmt die Permeabilität zu, wenn die Schichtdicke abnimmt. Bei Berücksichtigung der Transportwiderstände (siehe Abbildung 37) wird deutlich, dass die Stützmembran einen Effekt auf die Permeabilität haben muss. Die mit PEGDME 150 präparierten und länger ausgehärteten Membranen zeigen beispielsweise, dass aus einem stärker vernetzten Polymernetzwerk ein höherer Transportwiderstand resultiert. Kompositmembranen auf Basis von PAN 10 haben generell einen höheren Transportwiderstand. Üblicherweise kann eine Porenblockierung durch Polyurethan in den Poren an der Membranoberfläche nicht ausgeschlossen werden kann. Die Membranen, die unter Verwendung von Tetralin hergestellt wurden, haben einen deutlich geringeren Transportwiderstand als jene Membranen, die unter Verwendung von PEGDME 150 hergestellt wurden. Durch die Polymerausfällung an der Membranoberfläche bei Benutzung von Tetralin konnten die Poren nicht blockiert werden, weil die Präpolymerlösung die Poren nicht erreichte. Gemäß Abbildung 38 haben Kompositmembranen auf Basis von PAN 10 einen höheren Transportwiderstand, der auf eine eventuell leichtere Porenblockierung zurückzuführen sein kann. Die Poren sind auf der Oberfläche wesentlich kleiner sind (siehe Abbildung 35). Eine geringfügige Penetration der Präpolymerlösung in die Membranoberfläche hat eine größere Beeinträchtigung der Permeabilität zur Folge.

Aufgrund dieser Ergebnisse fiel die Wahl der Stützmembran auf die PAN 400 und den Porenfüller PEGDME 150.

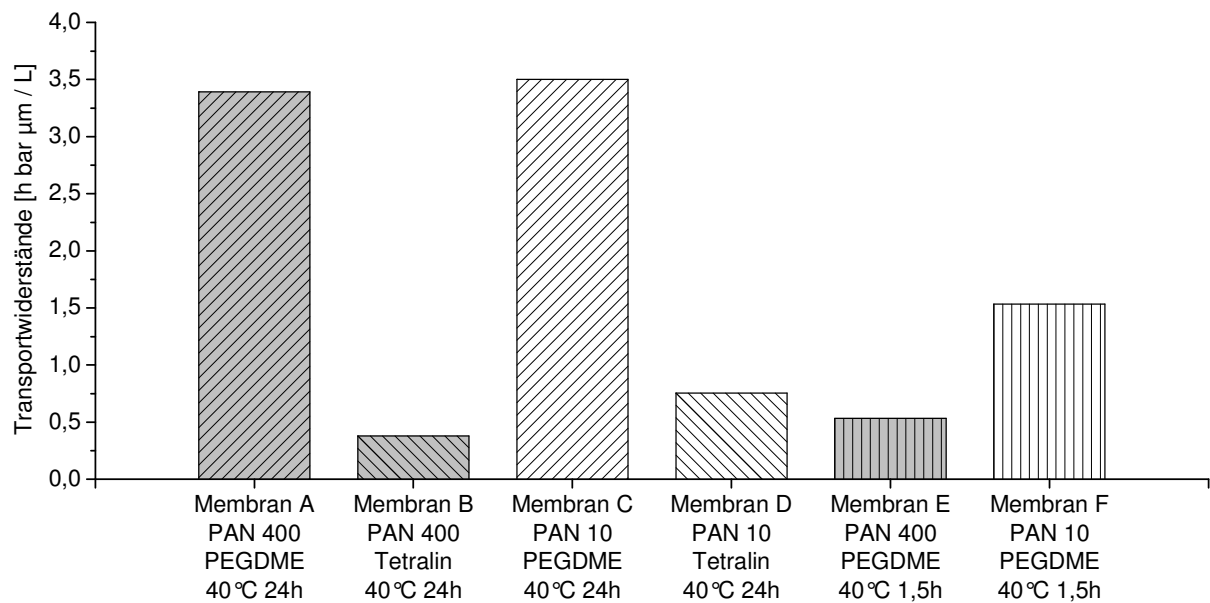


Abbildung 37: Transportwiderstände der hergestellten Membranen unter verschiedenen Bedingungen bei Verwendung des Lösungsmittel 2-Propanol in der kontinuierlichen NF-Anlage.

5.1.4 Einflüsse von Reaktionsmedien und Monomeren auf die Polymersynthese

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Herstellung neuer Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethanen, die auf den zuvor genannten Ultrafiltrationsmembranen aufgebracht wurden und die maßgeschneiderte Eigenschaften besitzen sollten. Für dieses Ziel musste ein Konzept erstellt sowie Randbedingungen festgelegt werden, die die Bildung von definierten Polymernetzwerken und deren gezielte Veränderung der Eigenschaften ermöglichen. Für die Herstellung von Polyurethan gibt es eine Vielzahl von Polyolen und Polyisocyanaten. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf die Polymerbildung haben Lösungsmittel, Katalysator, Temperatur und die jeweiligen Monomere mit ihrer Funktionalität und ihren molaren Massen einen Einfluss. All diese Faktoren wurden bei der Herstellung der neuen Nanofiltrationsmembranen in dieser Arbeit in Betracht gezogen und getestet.

Für die Polymersynthese ist wichtig, dass am Ende eine dichte (nicht poröse) Polymerschicht entsteht. Des Weiteren sollten alle eingesetzten Monomere möglichst löslich sein, um Inhomogenität zu vermeiden. Bei der ursprünglichen Rezeptur (siehe Tabelle 30, PU-001) von Enrico Florian^[97] wurde Ethylacetat verwendet. Glycerin ist jedoch bei Raumtemperatur in Ethylacetat schlecht löslich. Erst bei einer Temperatur von 50 °C ist Glycerin in Ethylacetat fast vollständig löslich. Deswegen wurde noch nach alternativen Lösungsmitteln gesucht und drei weitere gängige Lösungsmitteln getestet: Aceton, Tetrahydrofuran und Chloroform. Diese wurden für die Mischungstests der Monomere bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Temperaturen verwendet, um ein geeignetes Reaktionsmedium für die Polyurethansynthese zu identifizieren.

In der nachfolgenden Tabelle 26 sind die Ergebnisse der durchgeführten Löslichkeitsuntersuchungen der Polyole und Polyisocyanate in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelistet. Das Lösungsmittel für die Präpolymerlösung sollte alle Komponenten lösen. Ethylacetat löste alle Komponenten mit Ausnahme einer vollständigen Lösung von Glycerin. Voranol CP 1055 und Voranat M 550 lösten sich bei niedrigen Konzentrationen sehr gut in allen vier Lösungsmitteln. Glycerin löste sich sehr schlecht in Chloroform; selbst in sehr geringen Konzentrationen. Folglich ist Chloroform ein schlechtes Reaktionsmedium. Aceton löste Glycerin bei 50 °C in geringeren Konzentrationen. Aufgrund des Siedepunktes (56 °C) würde es zu Komplikationen mit

den Konzentrationsverhältnissen bei den Polymersynthesen kommen. In THF löste sich Glycerin in sehr geringen Konzentrationen bei 50 °C. Die Siedetemperatur von THF liegt bei 66 °C und somit ist THF ein geeignetes alternatives Reaktionsmedium für die Synthese von Polyurethan.

Tabelle 26: Löslichkeitstest der Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln.

Komponenten	LM	Konzentration [g/mL]	Temp. [°C]	Bemerkung	
Voranol CP1055	Ethylacetat	0,02	RT	gelöst	
		0,1	RT	gelöst	
		0,4	RT	nicht vollständig	
		0,4	50	fast vollständig	
	Aceton	0,8	RT	nicht vollständig	
		0,2	RT	gelöst	
	THF	0,8	RT	gelöst	
		0,2	RT	gelöst	
	Chloroform	0,8	RT	gelöst	
		0,2	RT	gelöst	
Glycerin	Chloroform	0,1	RT	zwei Phasen	
		0,1	40	zwei Phasen	
		0,05	50	nicht vollständig	
	THF	0,05	RT	zwei Phasen	
		0,05	40	gelöst	
	Aceton	0,1	RT	zwei Phasen	
		0,1	40	zwei Phasen	
		0,05	50	gelöst	
	Ethylacetat	0,05	RT	zwei Phasen	
		0,05	40	zwei Phasen	
		0,1	50	nicht vollständig	
		0,05	50	nicht vollständig	
		0,03	55	fast gelöst / trübe Lösung	
	Voranol M550	Ethylacetat	2	RT	nicht vollständig
			1	RT	gelöst
THF		1	RT	gelöst	
Chloroform		1	RT	gelöst	
Aceton		1	RT	gelöst, CO ₂	

Das unterschiedliche Lösevermögen bei der Vielzahl von Kombinationen der diskutierten Lösungsmittel kann ebenfalls anhand der Hansenparameter beschrieben und erklärt werden. Hierbei mischten sich jene Lösungsmittel vollständig, die die gleichen Hansenparameter aufwiesen. War ein großer Unterschied in den Hansenparametern vorhanden, fand eine unvollständige Mischung statt. Bei Betrachtung der polaren Anteile und Wasserstoffbrückenanteile in Abbildung 38 ist ersichtlich, dass Chloroform am weitesten vom Glycerin entfernt ist. Aceton und THF sind am nächst gelegenen bezogen auf die Abstände des polaren Anteils und des Wasserstoffbrückenanteils. Ethylacetat (EA) ist etwas weiter vom Glycerin entfernt. THF ist von allen Lö-

sungsmitteln im Mittelpunkt der drei Monomeren und löst somit alle drei Monomere gleich gut. THF hat zusätzlich einen schwach polaren Charakter und kann unpolare Gruppen solvatisieren und damit lösen.

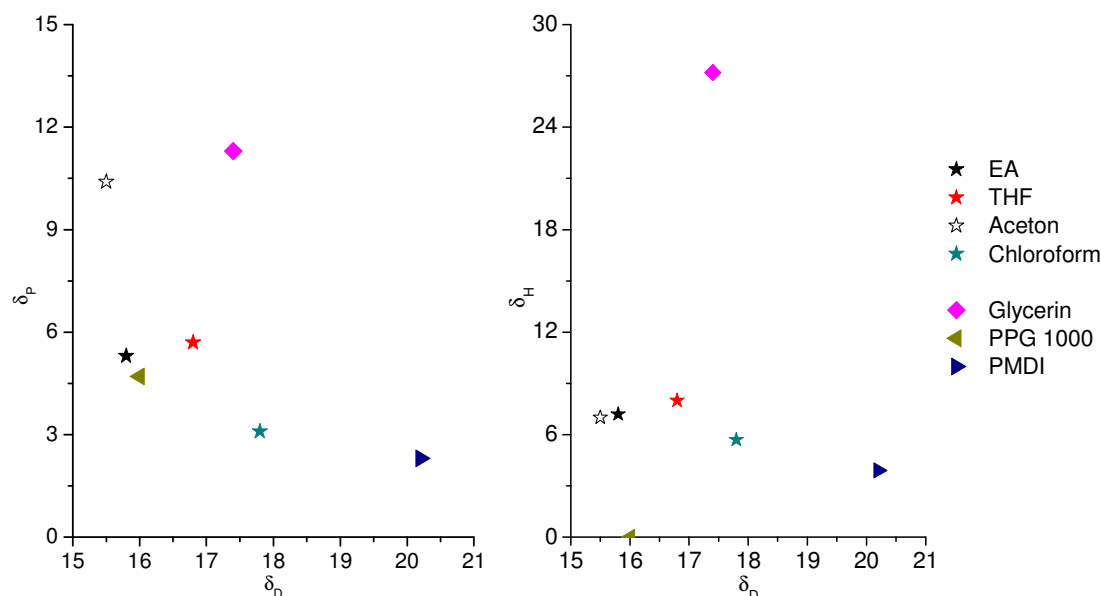


Abbildung 38: Diagramm der Hansenparameter von Komponenten und Lösungsmitteln.

Letztlich sind Ethylacetat und THF in Bezug auf andere Monomere (siehe Tabelle 27) am geeignetsten und wurden daher bei den Variationen der Monomere im folgenden Kapitel als Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 27: Weitere Hansenparameter von Monomeren im Vergleich zu THF.

Komponente	δ_D	δ_P	δ_H
THF	16,8	5,7	8
Dodecandiol	16,1	6,7	14,9
PEG	17	11	5,2
HDI	16,5	7,8	3,3
IPDI	16,4	5,3	3,6
MDI	19,5	4,1	1,7

Die optimale Parameterwahl ist wichtig für die Synthese von Polyurethanen, da schon kleine Veränderungen in der Rezeptur oder Komposition unterschiedliche Reaktionszeit bewirken. In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der Rheometermessung aus Kapitel 5.1.1 noch einmal zusammengefasst. Sie zeigen die Auswirkung von Glycerin auf die Reaktionszeit. Triole mit kleineren molaren Massen (Glycerin) zeigten einen schnelleren Gelpunkt als langkettige Triole (Voranol CP1055).

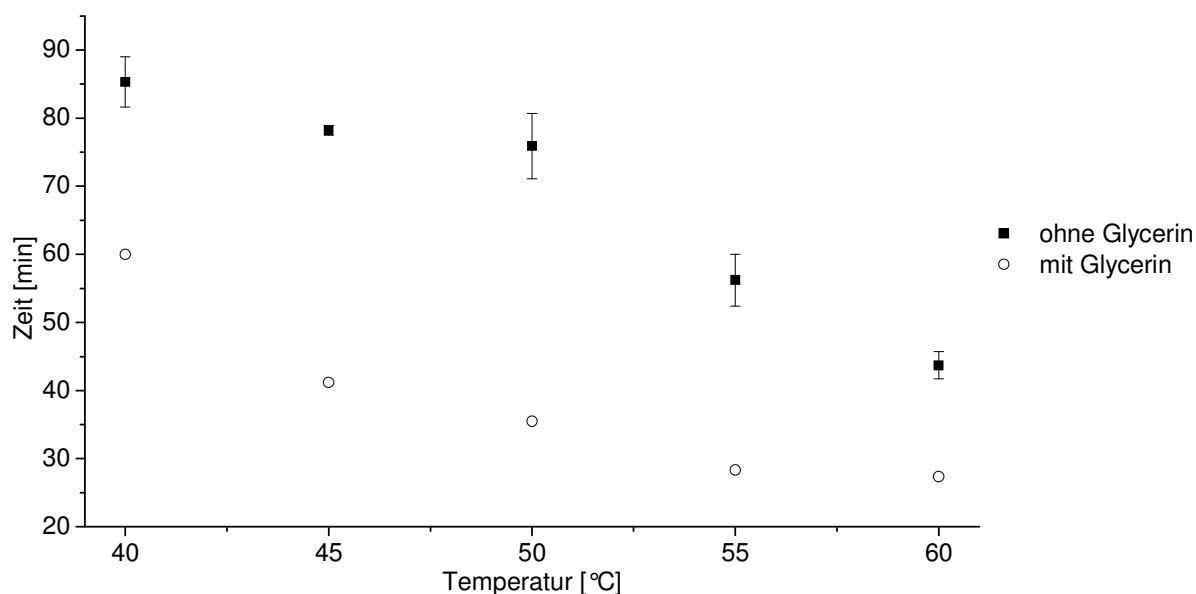


Abbildung 39: Vergleich der Gelpunkte in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Die nächsten Rezepturen sollten Permutationen der ursprünglichen Rezeptur (siehe Tabelle 28, PU-001) sein, um Eigenschaften der Polyurethane zu variieren und Änderungen in den Eigenschaften zu erkennen. Dazu wurden verschiedene Monomere, wie zum Beispiel HDI, H₁₂MDI, IPDI, Pyrogallol, DEG und PEG 400 (siehe Abbildung 40), verwendet.

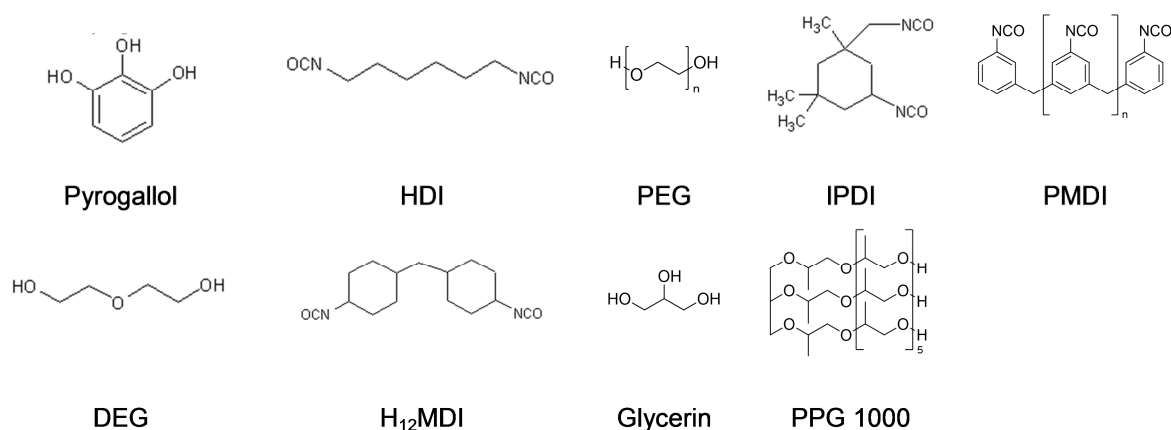


Abbildung 40: Strukturformeln der verwendeten Monomere von PU-001 bis PU-014.

In Tabelle 28 ist der erste Teil der entwickelten Polyurethane mit ihren verwendeten Monomeren aufgelistet.

Tabelle 28: Überblick über entwickelten Rezepturen (Teil 1). % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.

Komposition.	PMDI	HDI	H ₁₂ MDI	IPDI	PPG 1000	Pyrogallol	DEG	PEG 400	Glycerin
PU-001	50%				25%				25%
PU-002	50%				50%				
PU-003	25%	25%			25%	25%			
PU-004	25%	25%					50%		
PU-005	25%		25%				50%		
PU-006	25%			25%			50%		
PU-007	50%				25%			25%	
PU-008	50%							25%	25%
PU-009	25%	25%			25%				25%
PU-012	50%				25%	25%			
PU-013	50%							20%	30%
PU-014	50%				5%			20%	25%

Für jede Rezeptur musste der Gelpunkt ermittelt werden. Dieser Gelpunkt sollte möglichst um 30 Minuten liegen, um später nicht einen zu kurzen oder zu langen Verarbeitungszeitraum zu haben. Ein zu später Gelpunkt würde den Herstellungsprozess sehr zeitintensiv machen. Ein zu früher Gelpunkt würde Schwierigkeiten in der Verarbeitung mit sich bringen. Zusätzlich sollten zu große Katalysatorzugaben vermieden werden, weil Nebenreaktionen (Biuret- und Allophanatbildung) beeinflusst würden und die damit verbundene Struktur des Polyurethans verändert werden würde (siehe Kapitel 2.2.1). Deswegen wurden keine Rezepturen verwendet, die eine Katalysatormenge über 1 Gew.-% besaßen.

Wegen der Variation der Monomere mussten die Katalysatormengen eingestellt werden. In der folgenden Tabelle 29 sind alle durchgeführten Variationen der Katalysatormengen von Rezepturen PU-001 bis PU-009 aufgelistet. Die Tabelle 29 zeigt den Einfluss auf die Gelpunkte und die Effekte, die während der Polymerisation auftraten.

Tabelle 29: Überblick der Synthesen mit Gelpunkten und Eigenschaften der Polyurethane. In fett sind die nicht gewünschten Bedingungen oder Eigenschaften dargestellt.

Komposition	LM	Kat. [Gew.-%]	molares Verhältnis OH-Gruppe/Kat.	T _R [°C]	Gelpunkt [min]	Steifigkeit	Zustand
PU-001	EA	0,02	624	50	180	weich	nichtporös
PU-001	EA	0,27	46	50	58	weich	nichtporös
PU-001	EA	0,60	20	50	18	weich	nichtporös
PU-001	EA	0,47	26	50	30	weich	nichtporös
PU-002	EA	0,47	18	50	100	weich	nichtporös
PU-002	EA	1,00	8	50	65	weich	nichtporös
PU-003	EA	0,50	24	RT	0	hart	nichtporös
PU-003	EA	0,10	122	RT	1	hart	nichtporös
PU-003	EA	0,01	1227	0, RT	32, 51	hart	nichtporös
PU-003	THF	0,10	122	50	2	hart	nichtporös
PU-003	THF	0,02	613	50	15	hart	nichtporös
PU-003	THF	0,00	0	50	>270	weich	nichtporös
PU-003	THF	0,01	1227	50	25	hart	nichtporös
PU-004	EA	0,47	50	50	8	hart	porös
PU-004	THF	0,47	50	50	180	weich	nichtporös
PU-004	THF	1,00	23	50	120	weich	nichtporös
PU-005	EA	0,47	43	50	8	fest	porös
PU-005	THF	1,00	20	50	>300	weich	nichtporös
PU-006	THF	0,47	0	50	>270	weich	nichtporös
PU-007	EA	0,00	0	50	20	hart	nichtporös
PU-007	THF	0,47	21	50	2	weich	nichtporös
PU-007	THF	0,02	498	50	7	weich	nichtporös
PU-007	THF	0,01	997	50	10	weich	nichtporös
PU-008	EA	0,47	33	50	0	hart	porös
PU-008	THF	0,00	0	50	15	weich	nichtporös
PU-009	THF	0,47	29	50	35	weich	nichtporös

Am Beispiel der Komposition PU-001 zeigt sich, wie durch Variation der Katalysatormenge der Gelpunkt manipuliert wurde. In allen Variationen wurde ein weiches Duroplast erhalten. Für die Komposition PU-002 war es nicht möglich einen Gelpunkt von ungefähr 30 Minuten einzustellen. Der Gelpunkt lag trotz einer Katalysatormenge von 1 Gew.-% über 60 Minuten. Die Kompositionen PU-003, PU-004, PU-005, PU-007 und PU-008 reagierten sehr schnell bzw. in einigen Fällen spontan. Während der Synthesen in Ethylacetat wurden diese Kompositionen fest und porös, d.h. während der Reaktion fiel das Polymer im Lösungsmittel aus (siehe Abbildung 41). Besonders PU-003 reagierte trotz kleiner Katalysatormengen bei Raumtemperatur sehr schnell zu einem festen Polymer. Wenn auf den Katalysator verzichtet wurde, reagierte die Reaktionslösung erst nach zwei Wochen zu einem weichen, nichtporösen Polymer. Um jedoch dieses weiche, flexible Polymer zu erhalten, wurde das alternative Lösungsmittel THF verwendet, welches eine bessere Löslichkeit für die Komponenten

und vor allem für das Polymer besaß. Somit fiel das Polymer bei Synthesen mit THF nicht aus, sondern bildete ein homogenes, dichtes Polymer bzw. in den meisten Fällen ein weiches Duroplast. Aufgrund der Reaktionszeiten bzw. der Gelpunkte wurden nur die Kompositionen PU-008 und PU-009 genauer charakterisiert.

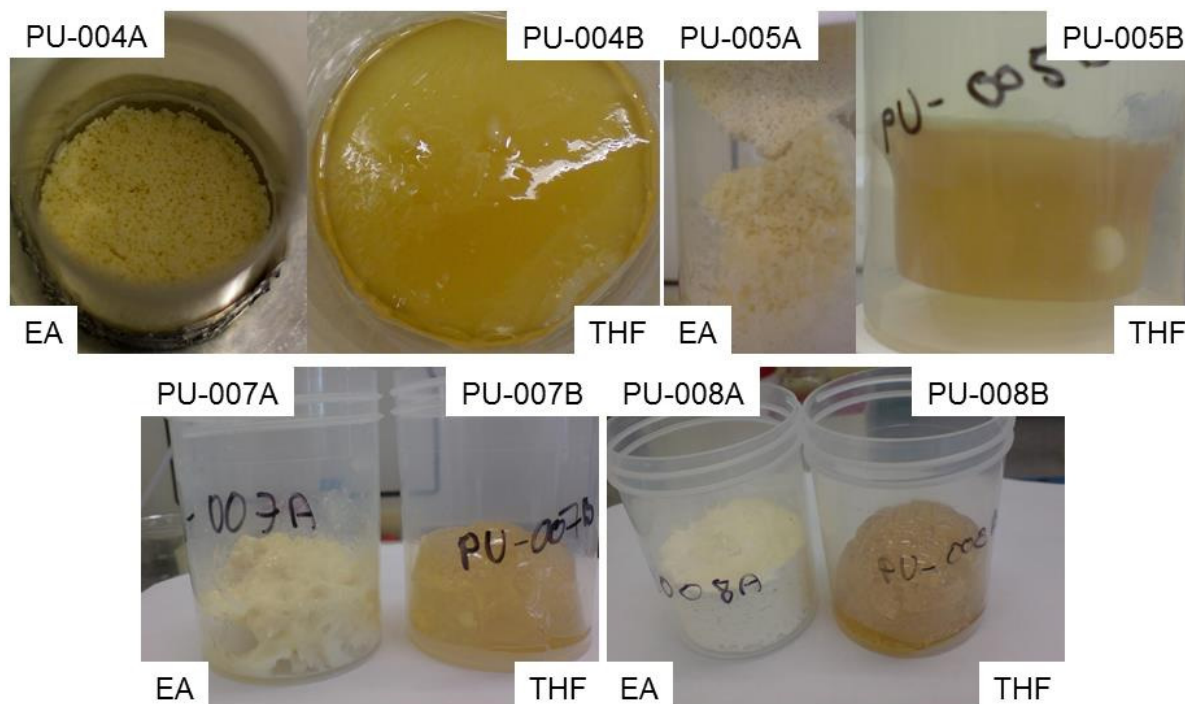


Abbildung 41: Bilder der hergestellten Polyurethane in Ethylacetat und in THF. Rezepturen mit der Notation A wurden in Ethylacetat durchgeführt und Rezepturen mit der Notation B in THF. Polymere in Ethylacetat fielen aus, wogegen in THF ein weiches Polymer erhalten wurde.

Bei den folgenden neu entwickelten Rezepturen (siehe Tabelle 30) wurden Monomere variiert (siehe Kapitel 4.2), so dass Quellungseigenschaften und Vernetzungsgrad gezielt verändert werden konnten. Das Isocyanat wurde hingegen in diesen Rezepturen nicht variiert. Vielmehr wurden verschiedene Polyole, zum Beispiel PEG 200 und Dodecandiol, eingesetzt, um den Einfluss auf die Eigenschaften der Membranen durch polare Monomere und aliphatische Monomere zu testen. Alle Rezepturen mit Ausnahme der letzten sechs wurden in THF durchgeführt. Die Kompositionen PU-020 und PU-021 sind Rezepturen, um sehr geringe Quellungen in DMF und NMP zu erzielen. Die Polymerisationen wurden in DMF durchgeführt und reagierten sehr schnell, somit konnten diese nicht weiter verarbeitet werden.

In Tabelle 30 sind die restlichen neu entwickelten Polyurethane aufgelistet, welche Variationen der molaren Masse von Polyolen und mehrfunktionellen aliphatischen Isocyanaten darstellen. Die Rezepturen mit PMDI wurden in Ethylacetat durchgeführt und beschränken sich auf die Variationen der Polyole. Die Kompositionen PU-022

und PU-023 reagierten trotz hoher Katalysatormengen sehr langsam und die Gelpunkte traten trotz einer Reaktionstemperatur von 50 °C äußerst lange nicht ein. Aufgrund dessen wurden diese Ansätze nicht mehr weiterverfolgt.

Tabelle 30: Überblick über die entwickelten Rezepturen. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen. Alle Polyurethane sind weich und nicht porös.

Komposition	Variation	LM	Kat [Gew.-%]	T _R [°C]	Gelpunkt [min]
PU-015C	25% PEG Triol	THF	0,10	50	30
PU-016B	25% PCL Triol	THF	0,10	50	37
PU-017D	25% PEG 200	THF	0,05	50	38
PU-018B	25% PTHF 250	THF	0,07	50	45
PU-019C	25% Dodecandiol	THF	0,07	50	40
PU-020	50% Glycerin	DMF	0,00	RT	25
PU-021	50% TMP	DMF	0,00	RT	17
PU-022	Desmodur + Desmophen	THF	0,47	RT	ca. 7 d
PU-023	Bayhydur + Desmophen	THF	2,00	RT	ca. 7 d
PU-024	Desmodur + TMP	THF	2,00	RT	ca. 15,5 h
PU-025	Bayhydur + TMP	THF	2,00	RT	ca. 12,6 h
PU-026	Desmodur + Glycerin	THF	2,00	RT	ca. 15 h
PU-027	Bayhydur + Glycerin	THF	2,00	RT	ca. 11,5 h
PU-028	50% Arcol	EA	1,50	50	35
PU-029	50% Desmophen	EA	0,85	50	28
PU-030	25% Arcol + TMP	EA	0,24	50	25
PU-031	25% Desmophen + TMP	EA	0,16	50	26
PU-032	25% Arcol + Glycerin	EA	0,33	50	26
PU-033	25% Desmophen + Glycerin	EA	0,20	50	29

Die Entwicklung von neuen Polyurethanen bedarf einer reaktionskinetischen Betrachtung der einzelnen Rezepturen, da die Verwendung von unterschiedlichen Monomeren zu einer Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Gelpunkte führte^[115]. Am Beispiel der Rheometermessungen mit der Rezeptur PU-002A wurde deutlich, dass die Gelpunkte im Allgemeinen später auftraten als bei der Rezeptur PU-001A. Dies ist damit zu begründen, dass das Glycerin (Molmasse 92 g/mol), das nur in PU-001A enthalten war, wesentlich kleiner ist als das verwendete PPG (Molmasse 1000 g/mol). Durch das Glycerin war der Vernetzungsgrad im Polyurethan wesentlich größer und der Gelpunkt trat früher ein. Zusätzlich hatten noch andere Faktoren Auswirkung auf den Gelpunkt. Ein weiterer geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Anzahl an funktionellen Gruppen in einer Kette und ihre Anordnung im Polymer. Damit die Hydroxyl-Gruppe mit dem Isocyanat reagierte, musste das Sauerstoffatom der OH-Gruppe an den Kohlenstoff der Isocyanatgruppe angelagert werden (siehe Kapitel 2.2.1). Je azider eine Hydroxyl-Gruppe war, desto schneller lief diese Reaktion ab. Durch den Katalysator *N,N'*-Dimethylcyclohexylamin (pK_B 4)

wurde eine Base ins System gebracht, die die H-O-Bindung schwächte und die nukleophile Addition beschleunigte.

Für Gelpunkte sind Faktoren wie die Azidität des Polyols und der Vernetzungsgrad durch die Monomere wichtig. Dies wurde in Tabelle 29 und Tabelle 30 sehr deutlich. Ethylenglycole reagierten etwas schneller als zum Beispiel unpolarere Monomere. Am Beispiel von PEG 200 und Dodecandiol ist der Unterschied am deutlichsten. Bei einer etwas geringeren Katalysatormenge reagierte das PEG Diol immer noch schneller als das Dodecandiol. Auch die aliphatischen Monomere Desmodur N3600 und Bayhydur 304 reagierten erheblich langsamer als die Rezepturen mit PMDI, wobei das polarere Bayhydur 304 schneller reagierte als Desmodur N3600. Die aliphatische Rezeptur auf Basis von 25% HDI und 25% PMDI reagierte etwas langsamer als die äquivalente Rezeptur mit 50% PMDI. Es gibt auch einen Unterschied bezüglich der Monomere Glycerin und TMP, denn die Kompositionen mit TMP erreichten schneller einen Gelpunkt. Für Arcol und Desmophen gilt derselbe Trend, wobei der Gelpunkt mit Rezepturen auf Basis von Arcol schneller erreicht wurde. Diese Beobachtung ist übereinstimmend mit der Literatur^[115].

5.1.5 Einfluss der Aushärtebedingungen

Wichtige Prozessparameter in der Herstellung von Polyurethanen bzw. von Nanofiltrationsmembranen sind die Aushärtebedingungen (Aushärtezeit und -temperatur). Durch diese Parameter können die Eigenschaften der Polyurethane und der daraus resultierenden Membranen verändert werden. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse präsentiert. Um die Aushärtebedingungen genauer zu charakterisieren, wurden Rheometermessungen diesbezüglich durchgeführt. Dazu wurde die Präpolymer-Lösung (PU-001) 20 Minuten lang bei 50 °C polymerisiert und dann auf die jeweilige Aushärtetemperatur eingestellt. Abbildung 42 zeigt, dass bei höheren Temperaturen schneller höhere Viskositäten und Gelpunkte erreicht wurden. Die Steigungen, die dem Sattelpunkt der Kurve entsprechen, sind ein Maß für die Aushärtengeschwindigkeit, die von 20 °C bis 100 °C enorm anstieg. Beim Vergleich (siehe Abbildung 42) der Messungen ist erkennbar, dass bei höheren Temperaturen die Endviskosität größer war.

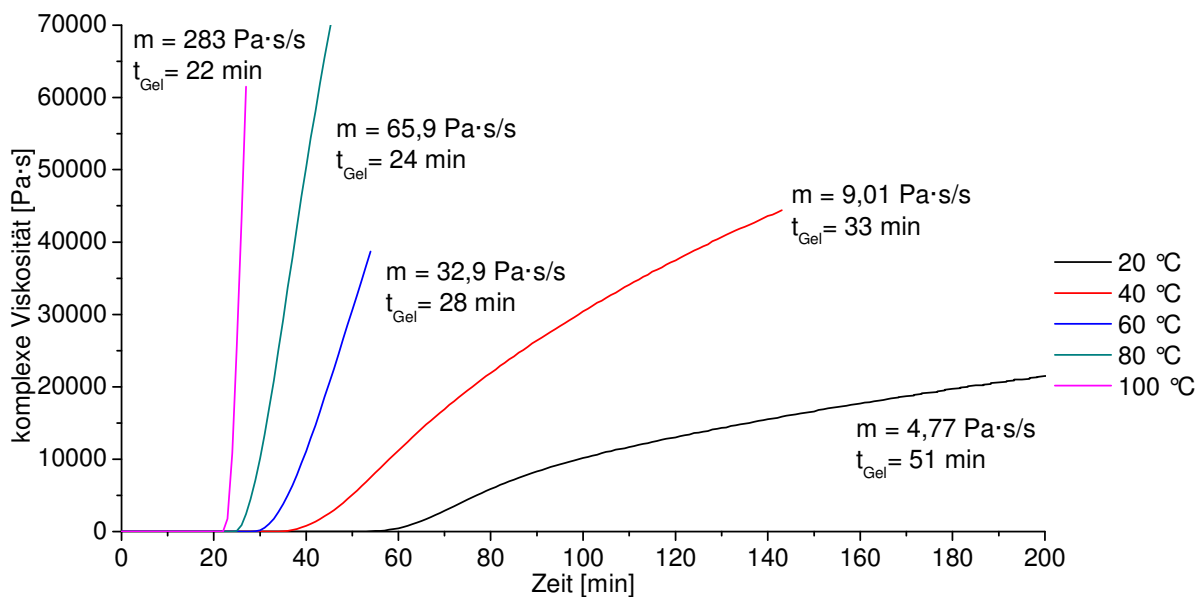


Abbildung 42: Rheometermessungen zur Untersuchung der Aushärtebedingungen am Beispiel von PU-001. Die Reaktion wurde für die ersten 20 Minuten bei 50 °C durchgeführt und dann bei der jeweiligen Aushärtetemperatur fortgeführt.

Dieser Annahme bestätigte sich bei Langzeitmessungen und wird in Abbildung 43 verdeutlicht. Nach etwa 10 Stunden Reaktionszeit wurden für Messungen bei 20 °C und 60 °C unterschiedliche Viskositäten erreicht. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Viskositäten zudem auf diesem Niveau über einen längeren Zeitraum noch weiter anstiegen. Die Ergebnisse der Rheometermessungen in Abhängigkeit der Aushärte-temperatur und -zeit zeigten, dass die Aushärtung bei höheren Temperatur in Ana-

logie zur Literatur^[116] schneller erfolgte. Das hängt damit zusammen, dass mehr reaktive Moleküle durch die erhöhte Temperatur vorhanden waren, das Lösungsmittel schneller verdampfte und sich somit die Reaktionsgeschwindigkeit des Polyurethans beschleunigte. Dieser Prozess führte auch zu einem veränderten Viskositätsverlauf. Die komplexe Viskosität erreichte bei höheren Temperaturen einen höheren Wert. Die Ursache dafür kann eine durch Nebenreaktionen stärker vernetzte Polymerstruktur^[117] oder eine Struktur, die eine andere Verteilung des Hartsegmentes im Polymer besaß, sein. Durch die Nebenreaktionen mit PMDI könnten mehr aromatische Bestandteile bzw. auch mehr Hartsegmente im Polymer vorhanden sein.

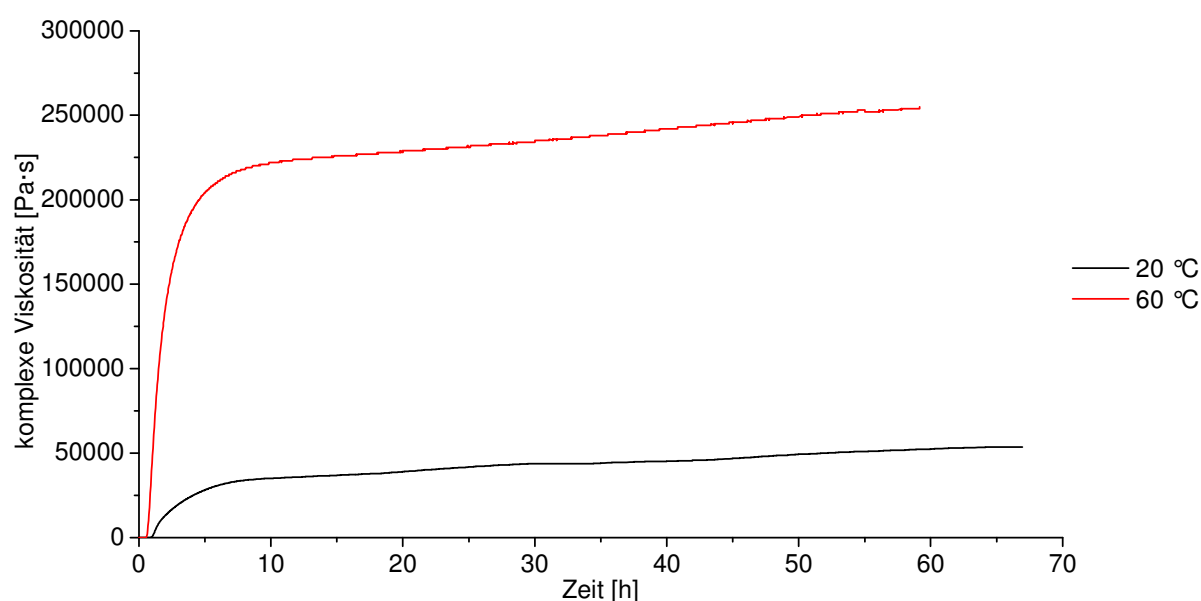


Abbildung 43: Langzeitmessungen bezüglich der Aushärtebedingungen am Beispiel von PU-001.

Um weitere Erkenntnisse über das Aushärteverhalten von Polyurethanen zu gewinnen, wurden Filme bei unterschiedlichen Aushärtebedingungen hergestellt. In Tabelle 31 sind die Massenverluste der Filme aufgelistet. Die länger ausgehärteten Polyurethane hatten einen geringeren Massenverlust als die in kürzerer Zeit ausgehärteten Filme. Bei höheren Temperaturen hatten Filme einen höheren Massenverlust. Die chemische Zusammensetzung der unvernetzten Komponenten konnte genauer analysiert werden, in dem die ethanolische Waschlösung charakterisiert wurde.

Tabelle 31: Massenverluste von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen (PU-001).

Film	Massenverlust [%]	Standardabweichung [%]
40 °C 1,5 h	19,9	0,02
40 °C 24 h	19,6	0,02
60 °C 1,5 h	23,7	0,01
60 °C 24 h	21,1	0,01

Die Waschlösung wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und der verbleibende Rest im IR und NMR analysiert. Abbildung 44 zeigt die IR-Spektren vom Extrakt und PPG 1000, die mit Ausnahme des Bandenbereiches um 700 cm^{-1} und zwischen 1500 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} fast identisch sind. Die Signale bei 1525 cm^{-1} stammen vom Amid aus Harnstoff oder Urethan, bei $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ stammen vom Harnstoff und bei 1725 cm^{-1} stammt vom Urethan. Der Bandenbereich um 700 cm^{-1} spiegelt den Fingerprintbereich des Isocyanates wider.

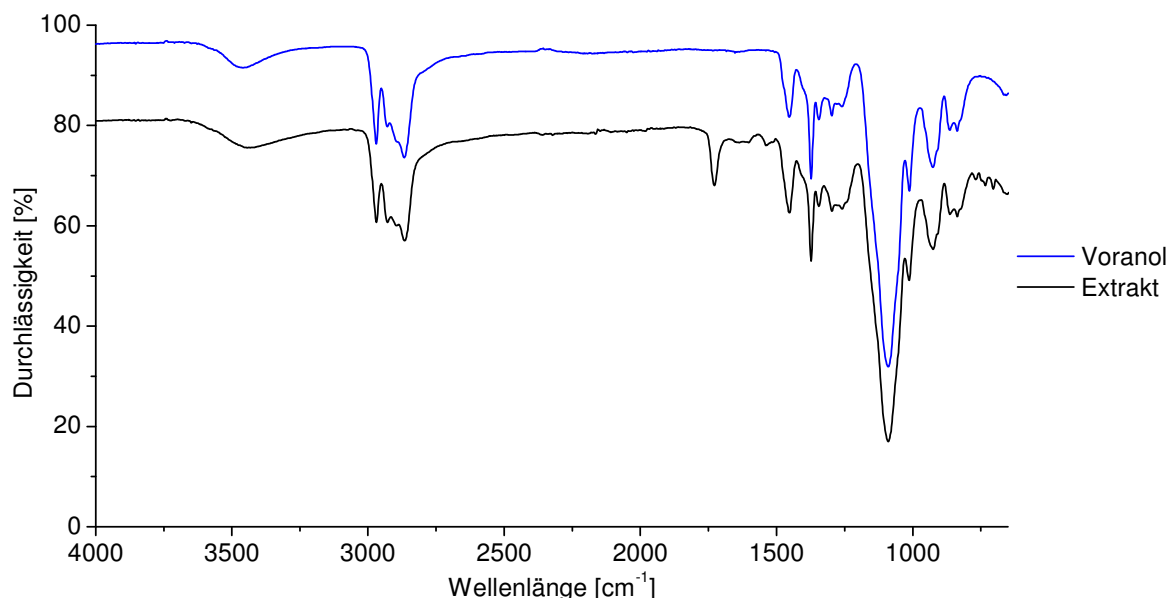


Abbildung 44: IR-Spektrenvergleich von Voranol (PPG 1000) und dem Ethanol-Extrakt eines PU-Films, der bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1,5 h ausgehärtet wurde.

Im NMR-Spektrum ist kein Hinweis auf eine Allophanatreaktion, Urethan- oder Harnstoffbildung zu erkennen, da die Makromoleküle schlecht in deuteriertem Chloroform / DMSO löslich waren und es zu Überlagerung der Peaks im Spektrum kam. Es wurden lediglich PPG 1000 und Spuren des Katalysators nachgewiesen. Bei der IR-Charakterisierung des Polyurethanfilms, ausgehärtet bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1,5 h, ist erkennbar, dass noch Isocyanatgruppen bei 2225 cm^{-1} vorhanden sind, welche die unvollständige Reaktion zusätzlich bewies (siehe Abbildung 45). Ansonsten enthält das Spektrum alle für Polyurethan typischen Banden bei 3400 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} . Hinweise auf Nebenreaktionen konnten schlecht mit der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da es zu Überlagerungen von Banden im Spektrum kam. Es konnten jedoch in den Rückständen des Extrakts Propylenglycol und Harnstoff detektiert werden.

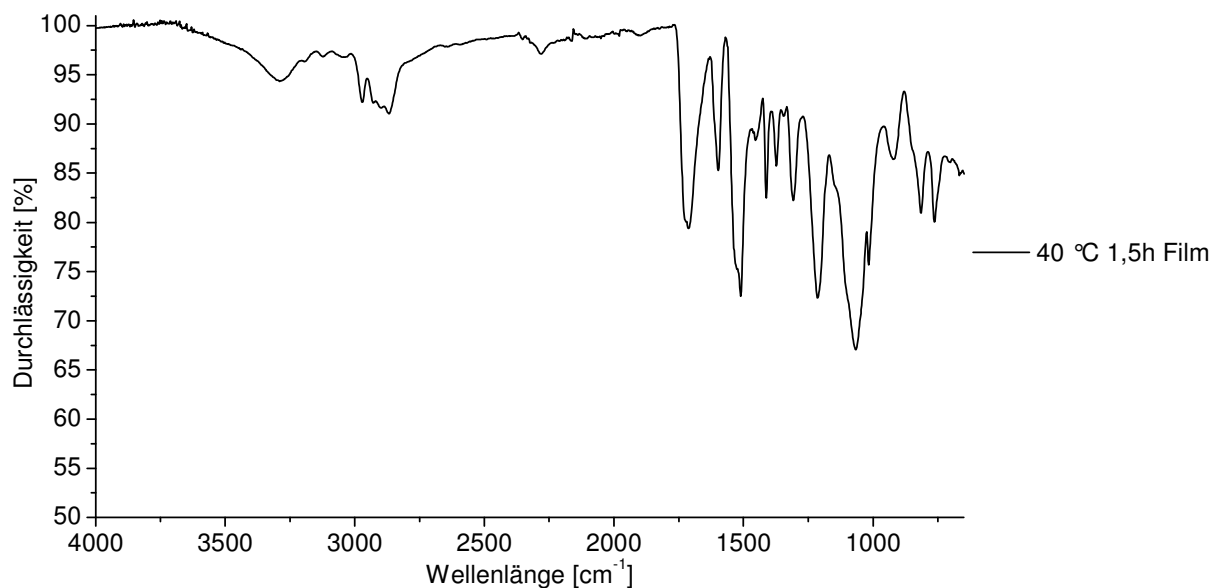


Abbildung 45: ATR-FTIR-Spektrum eines Polyurethanfilms ausgehärtet bei 40 °C für 1,5 h.

Um Hinweise auf mögliche Nebenreaktionen zu erhalten, wurden weitere Experimente mit den Filmen und deren Extrakten aus der Waschlösung durchgeführt. Die Filme zeigten Massenverluste, die mit steigender Viskosität bzw. Aushärtung des Polymers zusammenhingen. Beim Aushärten (insbesondere beim schnellen Aushärten) wird deutlich, dass die Verluste größer wurden^[116, 118]. Die Monomere konnten sehr wahrscheinlich durch die schnelle Viskositätszunahme und den schnellen Verdampfungsprozess nicht vollständig miteinander reagieren. Sie verblieben unrea-
giert oder als unvernetzte Makromoleküle im Polymer. Ein weiterer Grund können auftretende Nebenreaktionen sein, wobei die Isocyanate mit Harnstoff zu Biuret oder einer bereits synthetisierten Urethangruppe zu Allophanat reagierten. In jedem kommerziell erhältlichen Polyol befinden sich Spuren von Wasser (im Allgemeinen weniger als 2 mol-%; siehe Kapitel 4.1.5), die zu Nebenreaktionen führen können. Um diese zu kompensieren und ein möglichst ausgeglichenes NCO/OH-Verhältnis zu bekommen, wurde Isocyanat mit 10 % Überschuss vorgelegt.

In Abbildung 46 sind die volumetrischen Quellungen der unterschiedlichen ausgehärteten Polyurethanfilme, die nach den summarischen Hansenparametern δ_{TOT} der Lösungsmittel sortiert sind, dargestellt. Die Quellungen in NMP und DMF waren deutlich stärker als die der Proben in anderen Lösungsmitteln. Hexan brachte die Polyurethane am wenigsten zum Quellen. In den meisten Fällen ergaben sich für länger ausgehärtete Polyurethane leicht höhere Quellungswerte, da mehr Weichsegment im Polymer vorhanden war, mehr Propylenglycol reagieren^[115] und das Polymer somit mehr Lösungsmittel aufnehmen konnte. Ein signifikanter Einfluss der

Aushärtetemperatur war jedoch nicht erkennbar. Die Quellungen der verschiedenen ausgehärteten Polymerfilme zeigten in Abhängigkeit der Aushärtetemperatur einen Unterschied in der Hinsicht, dass die bei 60 °C ausgehärteten Filme ein höheres Quellungsverhalten in Toluol und Ethylacetat hatten und ein niedrigeres in Acetonitril und 2-Propanol. Eine Begründung kann an einer anderen Verteilung des Hartsegmentes bzw. der Domaincluster^[62] (siehe Abbildung 2 in Kapitel 2.2.1) liegen oder an mehr reagiertem PMDI im Polymer durch Nebenreaktionen.

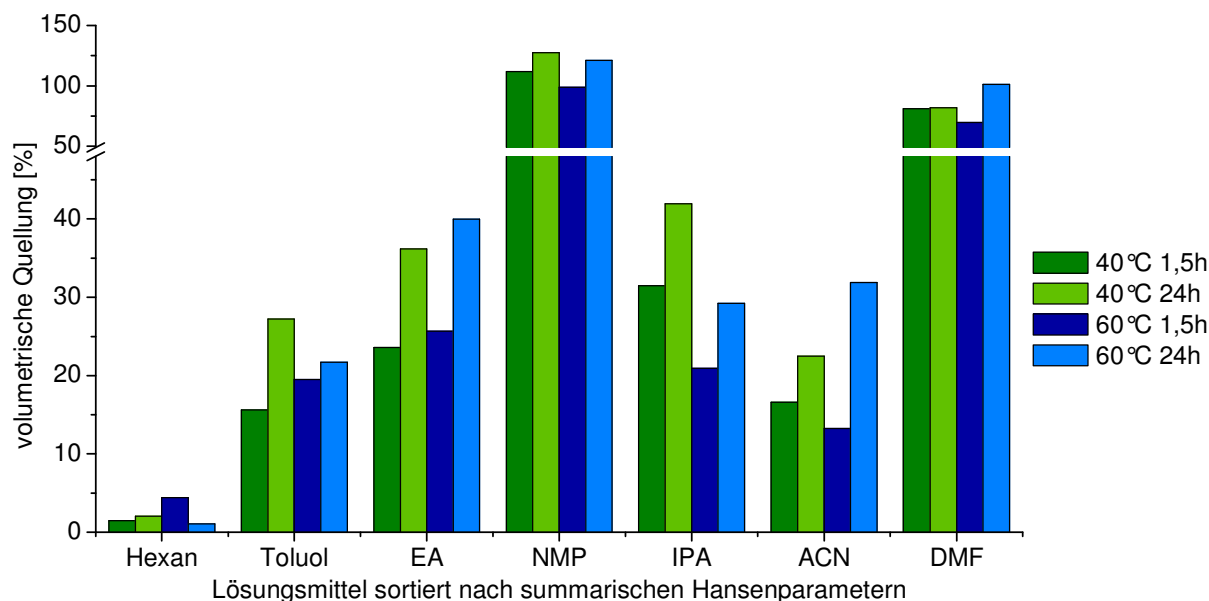


Abbildung 46: Quellungsdaten von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen auf Basis von PU001. Die durchschnittliche Schichtdicke beträgt 40 µm.

Mit den gemessenen Quellungen ließen sich die Hansenparameter der unterschiedlich ausgehärteten Polyurethane berechnen (siehe Kapitel 4.5.3). Für diese Berechnung mussten die Quellungsdaten evaluiert werden. In Tabelle 32 sind die Benotungen der Quellungen aufgelistet.

Tabelle 32: Evaluierung der Quellungen von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen.

	40 °C/1,5 h	40 °C/24 h	60 °C/1,5 h	60 °C/ 24 h
Hexan	6	5	5	6
Toluol	3	2	3	2
EA	2	1	2	1
NMP	1	1	1	1
IPA	1	1	2	2
ACN	3	2	3	1
DMF	1	1	1	1

Bei der Berechnung wurde festgelegt, dass alle Lösungsmittel, die mit eins benotet wurden, innerhalb der Sphäre liegen. Die daraus berechneten Hansenparameter sind in der nachfolgenden Tabelle 33 aufgeführt und zeigen Trends für lang ausgehärtete

Polyurethane auf. Deren Hansenparameter sind in der Summe und für die einzelnen Parameteranteile kleiner als die der kurz ausgehärteten Polyurethane. Für unterschiedliche Aushärtetemperaturen ist der polare Anteil für 60 °C ausgehärtete Filme höher als für 40 °C ausgehärtete Filme. Des Weiteren ist der Wasserstoffbrückenanteil niedriger bei Filmen mit höherer Aushärtetemperatur.

Tabelle 33: Berechnete Hansenparameter für unterschiedlich ausgehärtete Polyurethane.

PU	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{tot}	R_0
40 °C, 1,5 h	16,9	9,4	11,8	22,6	5,9
40 °C, 24 h	16,8	8,8	11,3	22,1	5,9
60 °C, 1,5 h	17,8	13,0	9,2	23,9	2,2
60 °C, 24 h	15,7	11,4	6,6	20,5	6,1

Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle Sphären im Hansenraum sich ungefähr im selben Vektorraum befinden (siehe Abbildung 47). Nur beim Polyurethan mit den Aushärtebedingungen 40 °C und 1,5 Stunden treten Berechnungsabweichungen von durchschnittlich $\pm 0,2$ auf. Diese geringen Abweichungen haben keinen Einfluss auf die Trends. Alle anderen Polymere haben exakte HSP-Werte. Die Hansenparameter der unterschiedlich ausgehärteten Polyurethane befinden sich im Mittel nahe den Parametern von DMF und NMP. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, weil sie die größte Quellung aufweisen. Auch Polyurethane, die in der Literatur^[119] genannt werden, sind in diesem Bereich des Hansenraumes. Die Hansenparameter der unterschiedlichen ausgehärteten Filme zeigen, dass nach Reaktion bei höherer Temperatur eine andere Struktur vorliegen muss. Die gleiche Tendenz der Parameter zeigt sich auch bei den beiden Aushärtezeiten, da diese mit längeren Aushärtezeiten abnehmen. Im Zusammenhang mit einem niedrigeren Massenverlust spricht dieser Trend für eine stärkere Vernetzung, d.h. mehr PPG Monomere im Polymer bzw. eine unpolare Domainstrukturverteilung. Die Bestimmung der Hansenparameter auf Basis der Quellungsdaten mit sieben Lösungsmitteln ist nicht komplett umfassend, jedoch konnte in diesem Zeitrahmen eine intensive Studie der Hansenparameter mit einer wesentlich größeren Zahl an Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Lösungsmittel, wie MEK, Aceton, DMAc, 1,3-Butandiol, Chloroform, Cyclohexanol, Ethyllactat, und DMSO wären hier z.B. für eine erweiterte Wahl geeignet. Diese Lösungsmittel werden auf Basis der ermittelten Hansenparameter vom HSPiP Programm vorgeschlagen. Sie würden den Mittelpunkt und Radius der Hansen-sphäre genauer definieren. Die in dieser Arbeit gewählten Lösungsmittel reichen jedoch aus, um eine Differenzierung der Polymere anhand der Hansenparameter zu ermöglichen^[106]. Nach der Diskussion der Hansenparameter der unterschiedlich aus-

gehärteten Polyurethane konnten unter den zuvor genannten Bedingungen (siehe Kapitel 4.6) Membranen hergestellt und in „Dead-End“-Filtrationszellen mit Farblösungen von Solvent Blue 35 in Ethylacetat, Erythrosin B (EB) in Ethylacetat und Erythrosin B in 2-Propanol vermessen werden.

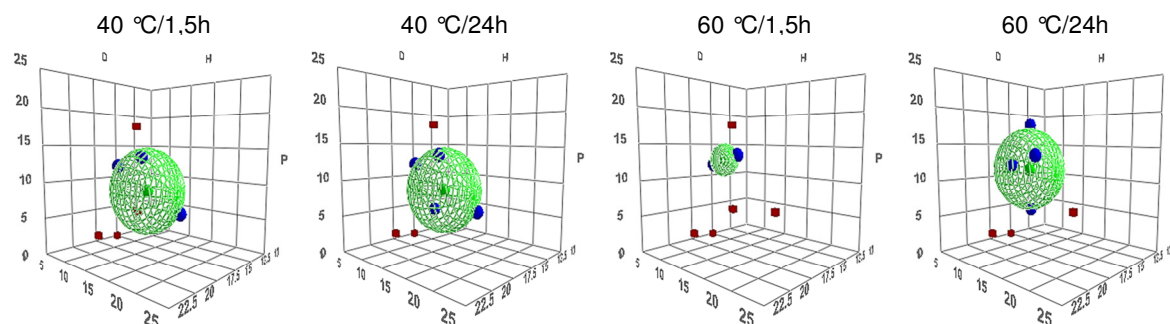


Abbildung 47: Hansenparameter von Polyurethane, die bei 40 °C (links) und 60 °C (rechts) ausgehärtet sind in einer Sphäre dargestellt. Blaue Kugeln sind Lösungsmittel, die in der Sphäre sind, und rote Quadrate sind diejenigen, die außerhalb der Sphäre liegen.

Aufgrund der gezeigten Unterschiede in den Polymeren wurden andere Membraneigenschaften für die daraus resultierenden Membranen erzielt. Die Messungen in der „Dead-End“-Filtrationsanlage wurden bis zum Erreichen des stationären Zustandes durchgeführt. Generell musste bei der Diskussion der Flussmessungen in der „Dead-End“-Filtrationsanlage beachtet werden, dass die gewonnenen Daten nicht auf Langzeitdaten beruhten und auch keine absolut konstanten Werte gewonnen werden konnten. Eine ideale Messdauer würde mehrere Wochen betragen und einen stationären Zustand eindeutiger widerspiegeln. Die Durchführung in dieser Messanordnung war aufgrund des begrenzten Volumens auf eine bestimmte Messzeit reduziert. Außerdem wurden diese Messungen bei niedrigeren Drücken durchgeführt und dadurch wichen Fluss und Rückhalt von den Messungen in der kontinuierlichen Filtrationsanlage ab. Der höhere Druck sorgte für eine stärkere Kompaktierung der Kompositmembran, wodurch sich die Porenstruktur in der Stützmembran verengte und die selektive Trennschicht ebenfalls dichter wurde. In Abbildung 48 werden die Rückhalte unter verschiedenen Bedingungen verglichen. Filtrationsmessungen mit der Farblösung aus Solvent Blue 35 in Ethylacetat zeigten keine Rückhalte. Membranen, die 1,5 Stunden ausgehärtet wurden, zeigten Rückhalte für Erythrosin B in 2-Propanol. Da für die Membranen, die 24 Stunden lang ausgehärtet wurden, keine Permeabilität für 2-Propanol festgestellt werden konnte, wurden weitere Messungen mit dem Lösungsmittel Ethylacetat durchgeführt. Für beide Lösungen ist ein höherer Rückhalt für die Membranen erkennbar, welche bei 60 °C ausgehärtet wurden. Die normierten Permeabilitäten waren höher für die beiden Membranen mit einer Aus-

härtetemperatur von 60 °C gegenüber den Membranen mit einer Aushärtetemperatur von 40 °C. Eine genaue Aussage über die Aushärtezeit im Bezug zum Rückhalt kann nicht gemacht werden, weil das stärker quellende Lösungsmittel Ethylacetat verwendet wurde. Die niedrigere Permeabilität der länger ausgehärteten Membran bzw. der kaum messbare Fluss von 2-Propanol, kann auf die dichtere Polymerstruktur (wegen der längeren Aushärtezeit) zurückgeführt werden. Aufgrund des höheren Massenverlustes haben die Membranen, die bei einer Aushärtetemperatur von 60 °C hergestellt wurden, eine höhere Permeabilität für dieselbe Aushärtezeit. Auch der Rückhalt für Membranen mit einer Aushärtetemperatur von 60 °C war höher. Ein Grund kann die durch Nebenreaktionen stärker vernetzte Struktur sein bzw. ein höherer Hartsegmentanteil mit mehr PMDI Monomeren in der Struktur.

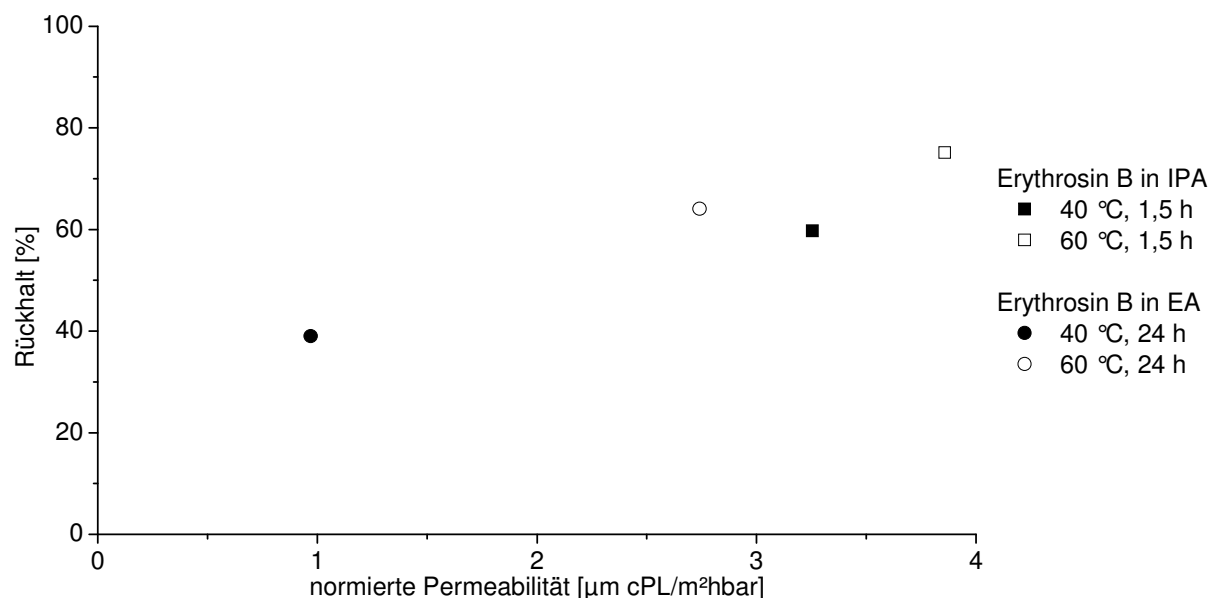


Abbildung 48: Filtrationsmessungen von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanmembranen bei 12 bar und Raumtemperatur mit Erythrosin B (880 Da) in 2-Propanol und Ethylacetat.

5.1.6 Vergleich der Polymersynthesen und Membranherstellung in verschiedenen Maßstabsgrößen

Um ein Up-Scaling und die Herstellung von bis zu zwei Liter Präpolymer-Lösung zu ermöglichen, wurde für diese Arbeit ein Reaktor konzipiert und aufgestellt. Gegenüber den Untersuchungen im Labormaßstab konnte ein Scale-Up um den Faktor 40 erzielt werden.

Tabelle 34: Verwendete Komposition. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	Desmophen	TMP
PU-029	50%	50%	
PU-031	50%	25%	25%

Für diese Untersuchung wurden die in Tabelle 34 aufgelisteten Polymersynthesen unter den vorher beschriebenen Bedingungen erfolgreich durchgeführt. Hierbei war für die Polymerisation wichtig, dass maximal 3-Komponentensysteme mit Hilfe der Hardware automatisiert hergestellt werden konnten. Die verwendeten Komponenten, die fest vorlagen, mussten gut löslich im verwendeten Lösungsmittel sein. Des Weiteren durfte aufgrund der begrenzten Dosiermöglichkeiten nur maximal eine Komponente fest sein. Fast alle Rezepturen, die hergestellt wurden, erfüllten diese Voraussetzungen. Trotzdem bestand noch die Möglichkeit eine Handdosierung durchzuführen, um dem System eine zusätzliche Komponente hinzuzufügen. Logischerweise musste der Temperaturverlauf während der Reaktion möglichst konstant und schnell geregelt werden. Um eine schnelle Regelung zu gewährleisten, wurde ein P-Regler verwendet, der die Heiz- bzw. Kühlleistung proportional zur gewählten Temperaturdifferenz regelte. Auch wenn daraus die Gefahr des „Überschwingens“ bestand, konnte der Abkühlschritt, welche der wichtigste Schritt in der Synthese war, so am schnellsten durchgeführt werden (siehe Abbildung 49).

Die zuvor beobachteten Einflüsse auf die Polymerisation von Polyurethan geben sehr gute Hinweise auf die Prozessführung im Reaktor. Ein wichtiger Parameter ist dabei die Reaktionstemperatur, die es möglichst zu kontrollieren und so genau wie möglich zu regeln galt. Die Ergebnisse in Kapitel 5.1.1 zeigten, dass es möglich war diesen Prozessparameter zu kontrollieren. Die Wahl eines P-Reglers anstelle eines I-, PI- oder PID-Reglers wurde wegen der zu langsamen Kühlrate des Thermostats begründet. Der I-Regleranteil integriert den gemessenen Temperaturverlauf über ein Zeitintervall und hat somit eine gewisse Zeitverzögerung bis er auf Veränderungen im System reagiert. Der D-Regleranteil kann nur in Kombination mit anderen Reglern

verwendet werden, weil er auf die Änderungsgeschwindigkeit der Regeldifferenz reagiert^[120]. Die Regeldifferenz des P-Reglers wurde durch Anpassung von Testläufen mit Lösungsmittel ausgeglichen. Durch die schnelle Antwort des P-Reglers konnte auf die Temperaturänderungen im System am besten reagiert werden. Auch die Kühlungsphase war so schnell realisierbar.

Wegen des Tropfenabrisses am Dosierschlauch der Spritzenpumpe erfolgte die Zugabe des Katalysators in einer verdünnten Lösung, um eine exaktere Dosierung zu gewährleisten. Bei der Zugabe des Katalysators kam es, wie erwartet und auch in Kapitel 5.1.1 erwähnt, zu einem geringfügigen Temperaturanstieg. In Abbildung 49 ist ein exemplarischer Temperaturverlauf dargestellt. Bei einer Zeit von 40 Minuten wurde der Katalysator hinzugefügt. Nach insgesamt 60 Minuten wurde abgekühlt und das Reaktionsgemisch brauchte 15 Minuten um die gewünschte Temperatur von 20 °C zu erreichen. Für andere Rezepturen mit anderen Katalysatormengen muss die vorhandene Versuchsanordnung überprüft und angepasst werden.

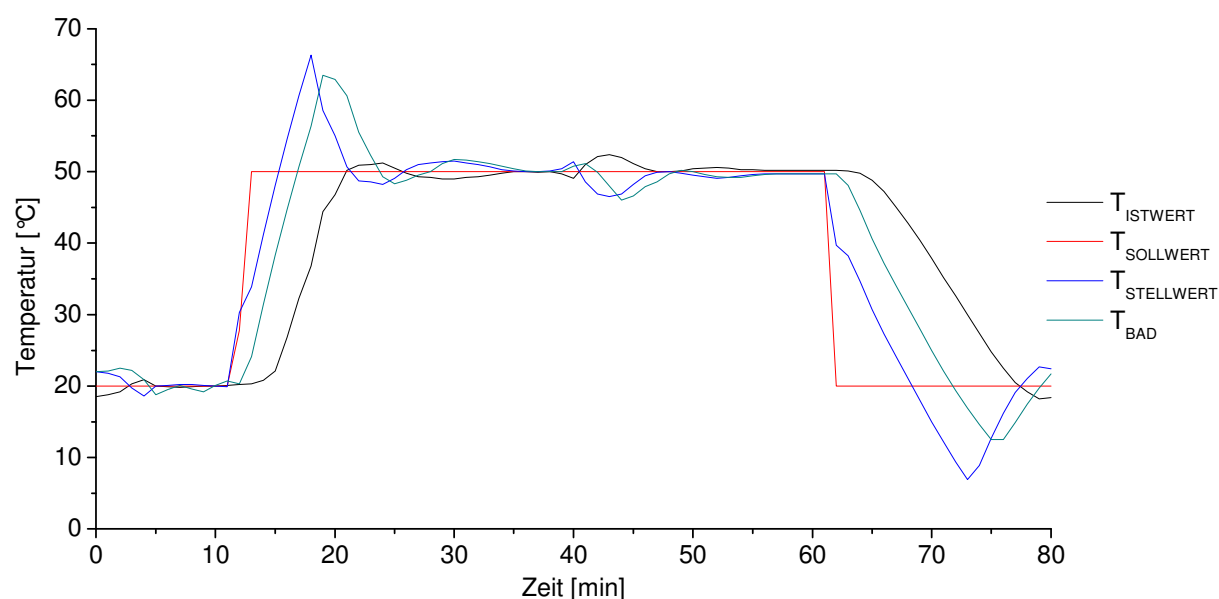


Abbildung 49: Temperaturverlauf während der Synthese im Reaktor. Die Zugabe des Katalysators erfolgte bei 40 min.

Mit Hilfe des Reaktors konnten nun Polymerisationen durchgeführt werden. Um eine genaue Dosierung zu gewährleisten, musste der Katalysator mit Ethylacetat fünffach verdünnt werden und das TMP wurde für die Synthese in Ethylacetat gelöst. Nach erfolgreicher Synthese konnte die Präpolymerlösung bzw. Rakellösung aus dem Reaktor genommen werden und weitergerührt werden. Der Reaktor wurde währenddessen mit Lösungsmittel gespült und gereinigt. Nach dem Rakeln der Lösung auf

die Membran und dem Aushärten wurden die Membranen in einer kontinuierlich betriebenen Nanofiltrationsanlage mit einer Lösung von Rose Bengal in Ethanol charakterisiert. Die Permeabilitäten von Ethanol und der Rückhalt von Rose Bengal in Ethanol werden in den nachfolgenden Abbildungen Abbildung 50 und Abbildung 51 gezeigt. Die Membranen zeigen exemplarisch die erfolgreiche Herstellung von Membranen auf Basis von Polyurethan. Die Permeabilitäten von Ethanol lagen im Bereich von typischen Nanofiltrationsmembranen und wurden über eine Woche lang gemessen. Während dieser Woche verringerten sich die Permeabilitäten, mit Ausnahme des vierten Tages, für die Polyurethanmembran auf Basis von 25% Desmophen (PPG 437 g/mol) nur unwesentlich von 0,29 L/m²hbar auf 0,25 L/m²hbar.

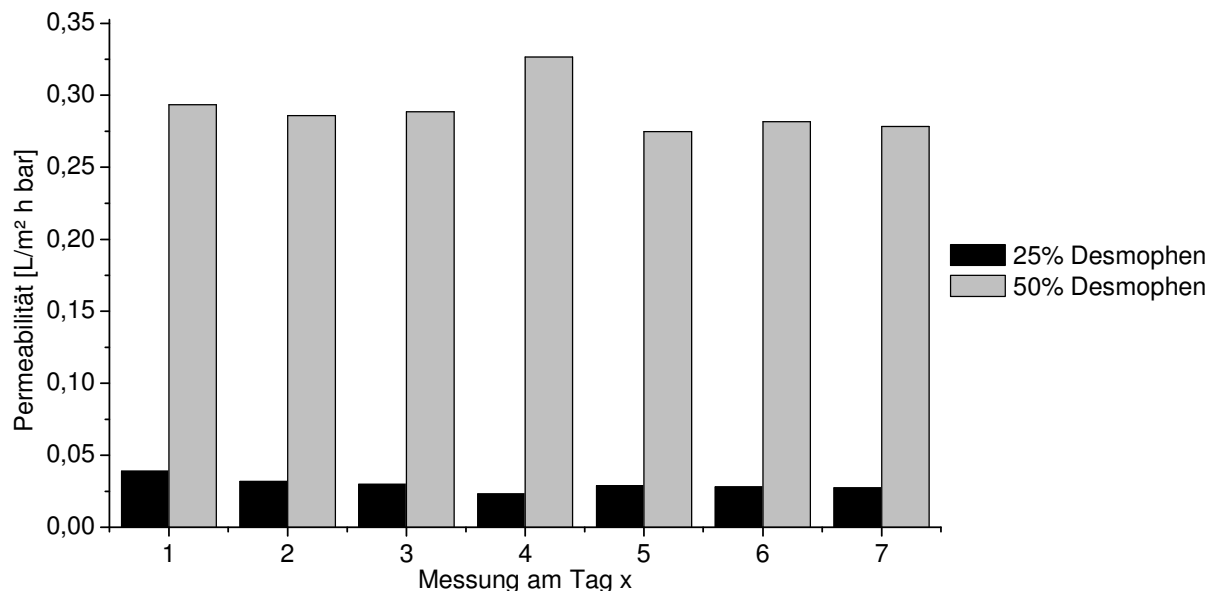


Abbildung 50: Permeabilitäten von Ethanol durch zwei exemplarisch im Reaktor hergestellten Membranen bei 23 bar und 20 °C.

Der Rückhalt der Membranen für Rose Bengal in Ethanol liegt auch im Bereich der Nanofiltration (> 90 %, 1018 Da) und zeigt, dass keine Defekte in der Polyurethanschicht den Rückhalt beeinflussen. Die Langzeitmessungen über eine Woche zeigten keine großen Schwankungen der Messwerte.

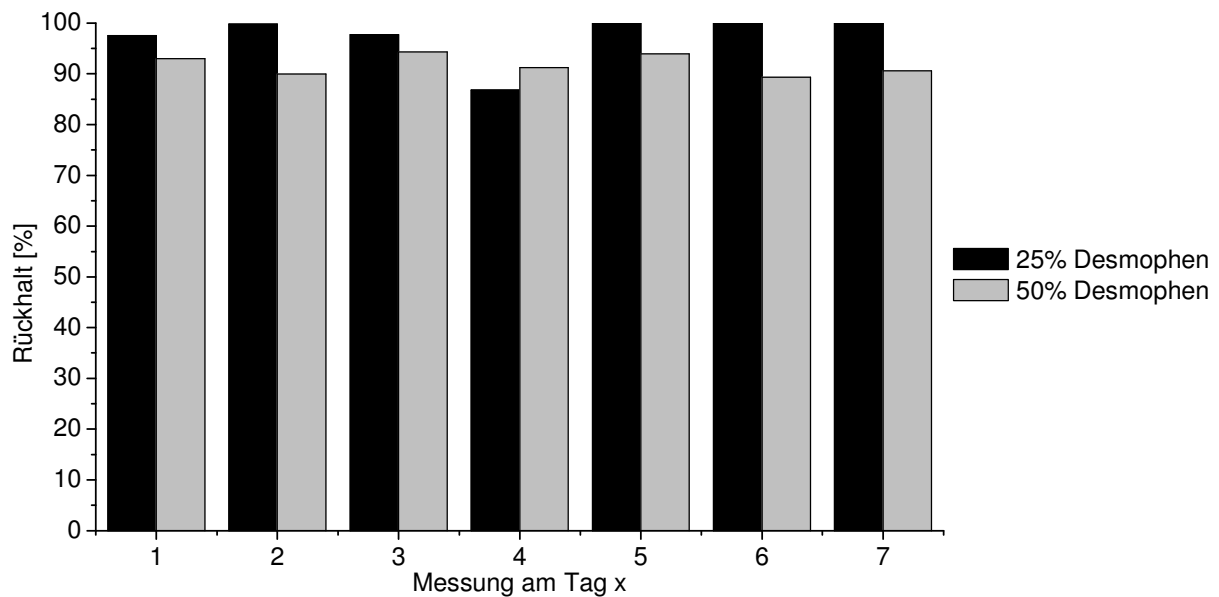


Abbildung 51: Rückhalt von Rose Bengal in Ethanol der mit Hilfe des Reaktors hergestellten Membranen bei 23 bar und 20 °C.

Ein Vergleich der Eigenschaften, der im Reaktor hergestellten Membranen mit denen, die im Labormaßstab synthetisiert wurden, ergab, dass keine Unterschiede vorhanden waren. Aufgrund der Dosiermöglichkeit im Reaktorsystem während des Herstellungsprozesses sind die Gelpunkte reproduzierbarer als im Labormaßstab. Trotzdem muss zuerst eine Rezeptur im Labormaßstab entwickelt werden, um sie später im Reaktor umzusetzen. Die Ermittlung und Einstellung des Gelpunktes ist hierbei sehr wichtig, um nicht eine Gelierung im Reaktor und den erheblichen Zeitaufwand der Reinigung des Reaktors zu riskieren. Die im Labormaßstab ermittelten Gelpunkte müssen aufgrund der langsameren Abkühlung im Reaktorsystem durch Festlegung des Abkühlzeitpunktes optimiert werden. Der Grund der unterschiedlichen Abkühl-dauern liegt in der Verwendung von zwei unterschiedlichen Thermostaten für den Labormaßstab und den Technikumsmaßstab.

Unter Beachtung der Dosierbedingung des Katalysators konnten auf Grundlage dieser Prozessführung Membranen im größeren Maßstab hergestellt werden. Die in dieser Arbeit demonstrierten Ansatzgrößen stellten die kleinste mögliche Menge dar, ohne Fehler bei der Reproduzierbarkeit oder Dosierung zu verursachen. Ansätze im größeren Maßstab waren kein Problem. Neben dem erfolgreichen Up-Scaling konnte auch die „In-situ“-Beschichtung der Stützmembran mit Polyurethan im Reaktor erfolgreich demonstriert werden.

5.2 Effekte der Filtrationsbedingungen auf Polyurethanmembranen

5.2.1 Druckabhängige Flussmessungen

In diesem Abschnitt soll die Abhängigkeit der Permeabilität vom Druck genauer betrachtet werden. Für einen Fluss durch die Membran ist hauptsächlich ein Druckgradient verantwortlich. Dieser Druck kann aber auch die Membran kompaktieren und erniedrigt den Fluss durch die Verengung der Poren bzw. des freien Volumens. Bei einer Kompositmembran aus einer porösen Stützmembran und einer dichten Trennschicht wird die poröse Schicht stärker als die dichte Schicht kompaktiert. Hierbei ist die dichte selektive Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor und wirkt sich stärker auf den Fluss bei der Kompaktierung aus. Der Quelldruck des Polymers im Lösungsmittel ist die Kraft, die dem entgegen wirkt. Die Membranen in Abbildung 52 und Abbildung 53 wurden bei 23 bar und 20 °C über eine Woche lang konditioniert, um einen möglichst stationären Zustand des Flusses zu erreichen. Die Membranen wurden dann bei unterschiedlichen Drücken auf ihren Fluss überprüft.

In Ethanol verhielten sich die Membranen unterschiedlich. Die Membranen zeigten eine leichte positive oder negative Steigung. Die Regressionenkoeffizienten lagen in allen Fällen bei 1, d.h. die Druckabhängigkeiten für die Membranen waren linear. Die Membranen mit den Polyurethanen aus PPG 1000 und PEG Triol zeigten einen deutlichen positiven Trend der Permeabilität mit steigendem Druck. Die Membranen mit den Polymeren auf Basis von HDI und PEG 200 hatten einen negativen Trend der Permeabilität mit steigendem Druck. Bei den anderen Membranen war kein signifikanter Trend erkennbar.

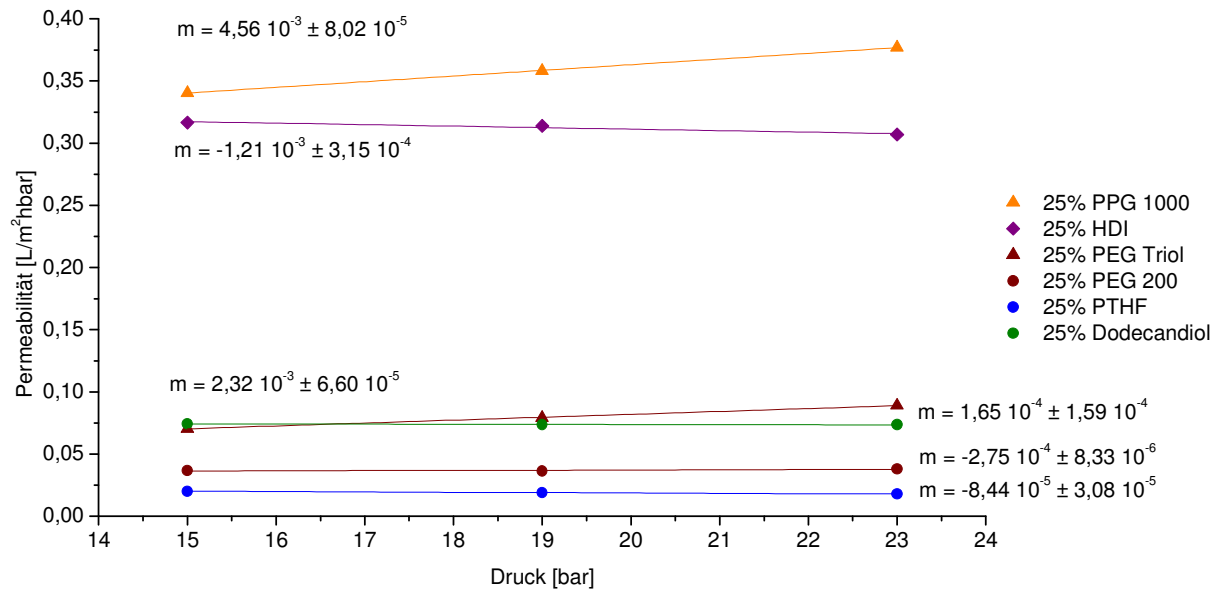


Abbildung 52: Druckabhängige Messungen in Ethanol mit verschiedenen Membranen.

In Toluol zeigten die Membranen eine eher steigende Tendenz, wobei die Membranen auf Basis von Diolen eher konstante Permeabilitäten aufwiesen. Die Regressionskoeffizienten betrug 1, d.h. auch hier lag eine lineare Druckabhängigkeit vor. Die Membranen mit den Polyurethanen aus PPG 1000 und HDI zeigten einen deutlichen positiven Trend der Permeabilität unter steigendem Druck. Die Membran mit dem Polymer auf Basis von Dodecandiol hatte einen leicht negativen Trend der Permeabilität unter steigendem Druck. Umgekehrt war der Trend bei der Membran mit PEG Triol.

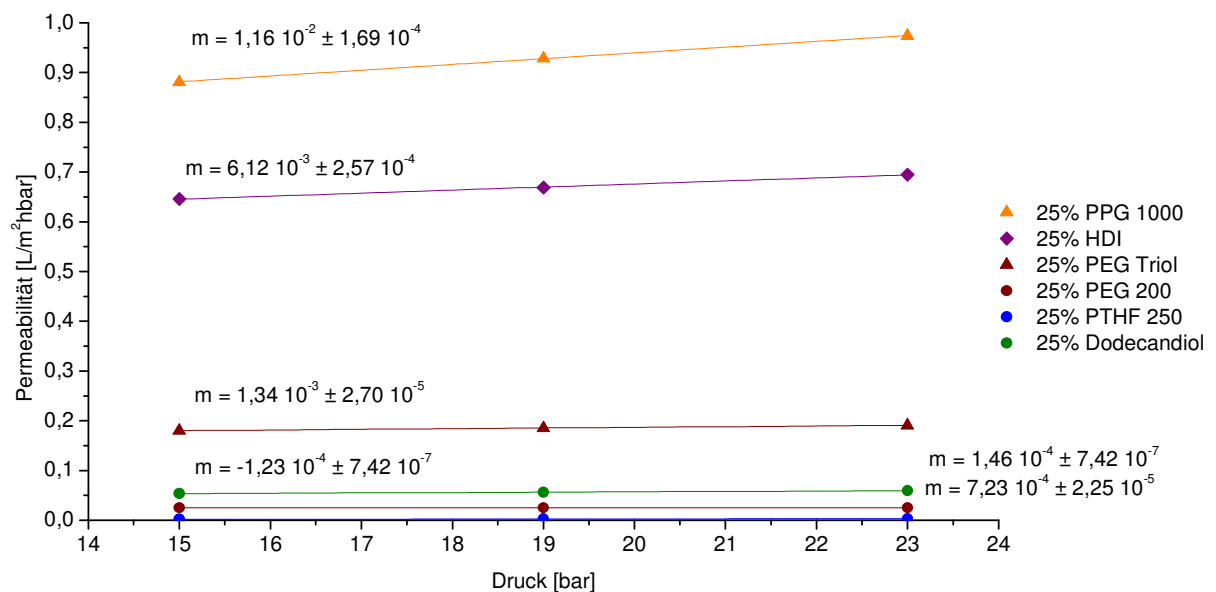


Abbildung 53: Druckabhängige Messungen in Toluol mit verschiedenen Membranen.

5.2.2 Konzentrationspolarisationsverhalten an Polyurethanmembranen

In diesem Abschnitt sollen am Beispiel von Membranen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten die normierten Permeabilitäten von reinen Lösungsmitteln und von Lösungen mit Farbstoffmolekülen gezeigt werden, um Informationen über das Konzentrationspolarisationsverhalten von Polyurethanmembranen zu bekommen.

In Abbildung 54 sind die normierten Permeabilitäten der reinen Lösungsmittel und der Lösungen der vermessenen Farbstoffe dargestellt. Für die Membranen auf Basis der Komposition „Bayhydur 304 + TMP“ und „Desmodur N3600 + TMP“ waren kaum reduzierte Permeabilitäten der Farblösungen festzustellen. Die Permeabilität von Hexan und Toluol war sogar gleich. Reduzierte Permeabilitäten zeigten die Membranen „Desmodur N3600 + Glycerin“ und „Bayhydur 304 + Glycerin“ für die Farblösungen in Ethanol und 2-Propanol. In den Lösungen von Toluol und Hexan zeigte sich, wie bei den anderen beiden Membranen auch, keine reduzierte Permeabilität. Ein deutliches Beispiel sind die Messungen von „Bayhydur + Glycerin“ für Rose Bengal in Ethanol. Hier reduzierte sich die Permeabilität um ca. 16 %, jedoch bildet dieses Ergebnis die Ausnahme.

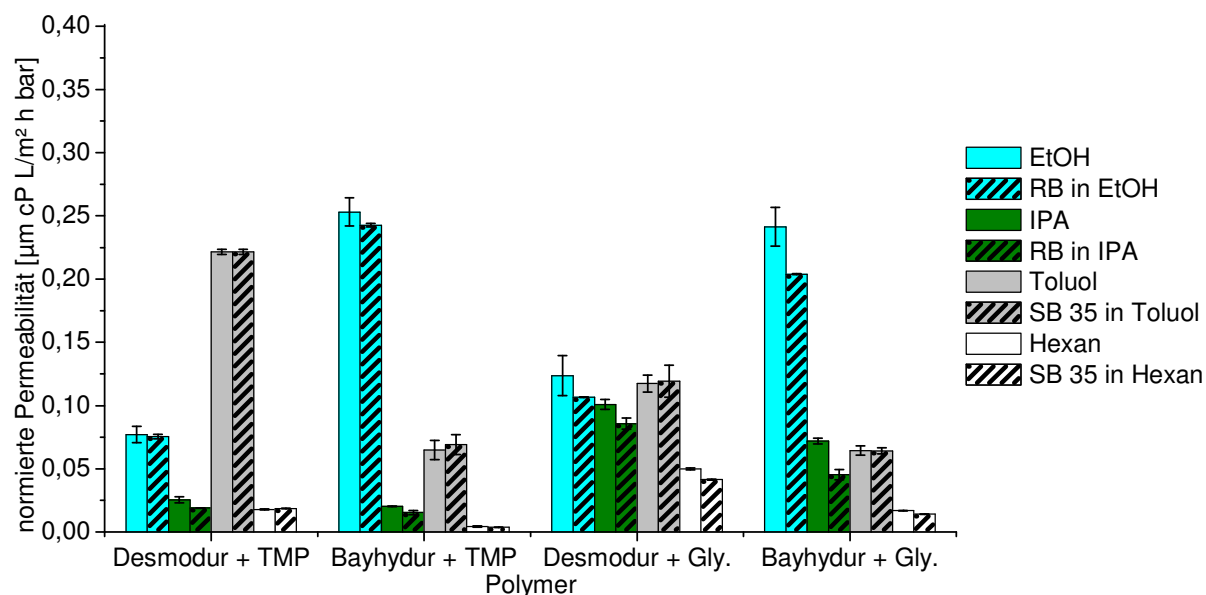


Abbildung 54: Übersicht von normierten Permeabilitäten der Lösungsmittel und Farblösungen durch Polyurethanmembranen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten.

5.3 Maßgeschneiderte Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethan

Um maßgeschneiderte Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyurethanen herzustellen, wurden in den vorangegangenen Kapiteln Prozessparameter vorgestellt und untersucht, die für eine reproduzierbares Herstellungsverfahren und ein mögliches Scale-Up wichtig sind. In diesem Teil der Ergebnisse sollen nun die Möglichkeiten aufgezeigt werden, die zur gezielten Änderung der Eigenschaften von Polyurethanen führen können.

5.3.1 Variation der Molmassen von PPG Polyol in Polyurethanen

In diesem Abschnitt wird die Variation der molaren Masse von Polypropylenglycoltrien in Polyurethanen und deren Auswirkungen auf Quellungen und Membraneigenschaften gezeigt. Außerdem wurde der Vernetzungsgrad der Polyurethane variiert, um auch dessen Einflüsse genauer zu betrachten. Für die Variationen der molaren Massen von Polypropylenglycolen wurden Polyole mit der Molmasse von ungefähr 726 g/mol (Arcol Polyol 1070 von Bayer) und etwa 437 g/mol (Desmophen BT 1380 von Bayer) eingesetzt. Als kurzkettige Vernetzer wurde 1,1,1-Tri(hydroxymethyl)propan (TMP) mit einer Molmasse von 134 g/mol verwendet. Zusätzlich wurde als weitere Variation für den kurzkettigen Vernetzer Glycerin (92 g/mol) verwendet. Alle Synthesen wurden in Ethylacetat durchgeführt.

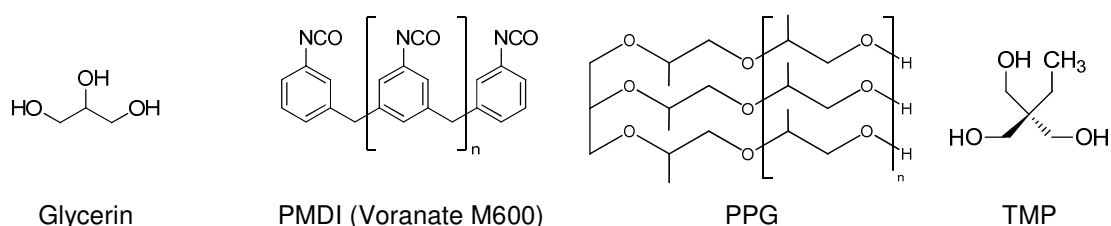


Abbildung 55: Strukturformeln der verwendeten Monomere in diesem Kapitel.

Von den Rezepturen wurden zuerst die Gelpunkte eingestellt, um dann Filme unter den Aushärtebedingungen 60 °C und 24 Stunden herzustellen. In Abbildung 56 sind die volumetrischen Quellungsdaten der Polymerfilme von den Polyurethan-Variationen aus Tabelle 35 in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

Tabelle 35: Kompositionen der Polyurethane in Variation der Molmassen der Polyole. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	PPG 726	PPG 437	TMP
50% PPG 726	50%	50%		
50% PPG 437	50%		50%	
25% PPG 726	50%	25%		25%
25% PPG 437	50%		25%	25%

Als Lösungsmittel wurden hier DMF, Acetonitril, Ethylacetat, Toluol, 2-Propanol und Ethanol verwendet. Auf NMP und Hexan wurde in diesem Fall verzichtet, da diese zu große bzw. zu geringe Quellungen aufwiesen. Die Quellungen in DMF waren vergleichbar mit denen aus Kapitel 5.1.5 und nahmen mit Verringerung der Molmasse des Polyols ab. Ähnliche Trends waren bei den anderen Lösungsmitteln zu erkennen. Die Erhöhung des Vernetzungsgrades durch Einsatz eines kurzkettigen Vernetzer zeigte, dass die Quellungen abnahmen im Vergleich zu den Polyurethanen ohne kurzkettigen Vernetzer. Beim Vergleich von Polyurethanen auf Basis von 50 % PPG 437 und 25 % PPG 726 waren dieselben Trends wie vorher zu erkennen, jedoch mit dem Unterschied, dass 25 % PPG 726 stärker quoll in Toluol als 50 % PPG 437.

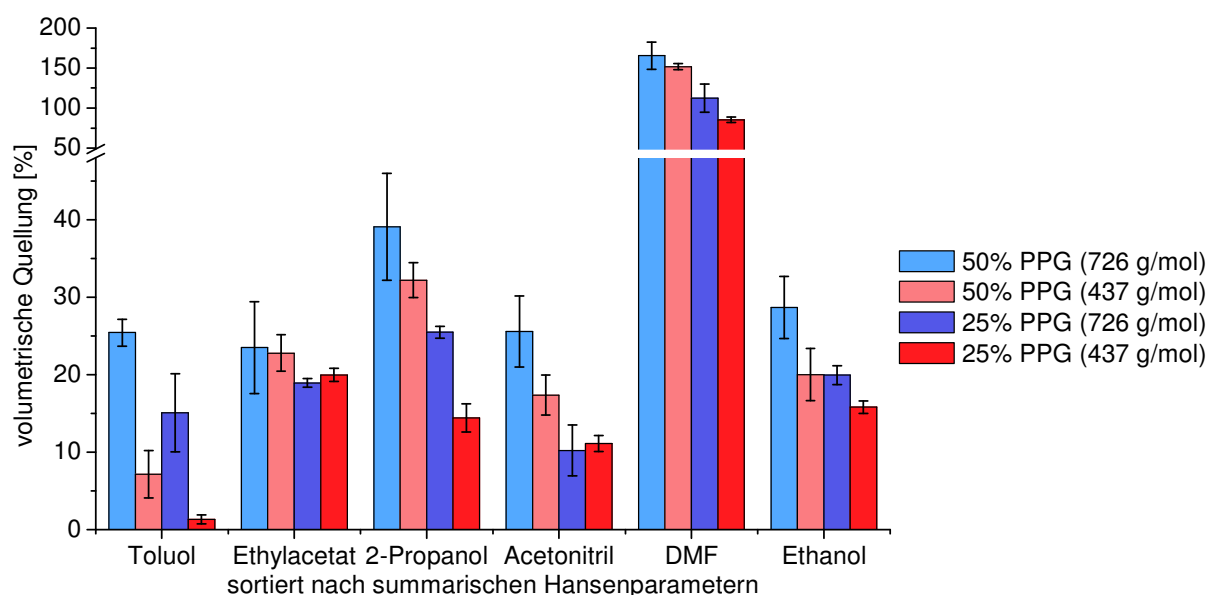


Abbildung 56: Volumetrische Quellung von PU-Filmen in Variation der Molmassen von PPGs.

Bei Kombination des PPG 726 und des kleineren kurzkettigen Vernetzers Glycerin zeigte sich, dass die Quellungen nochmals etwas abnehmen oder gleich blieben (siehe Abbildung 57). Die volumetrische Quellung verringerte sich bei Ethylacetat, 2-Propanol und Ethanol, wobei die Quellungen bei allen anderen Lösungsmitteln nahezu gleichblieben oder sich geringfügig erhöhten.

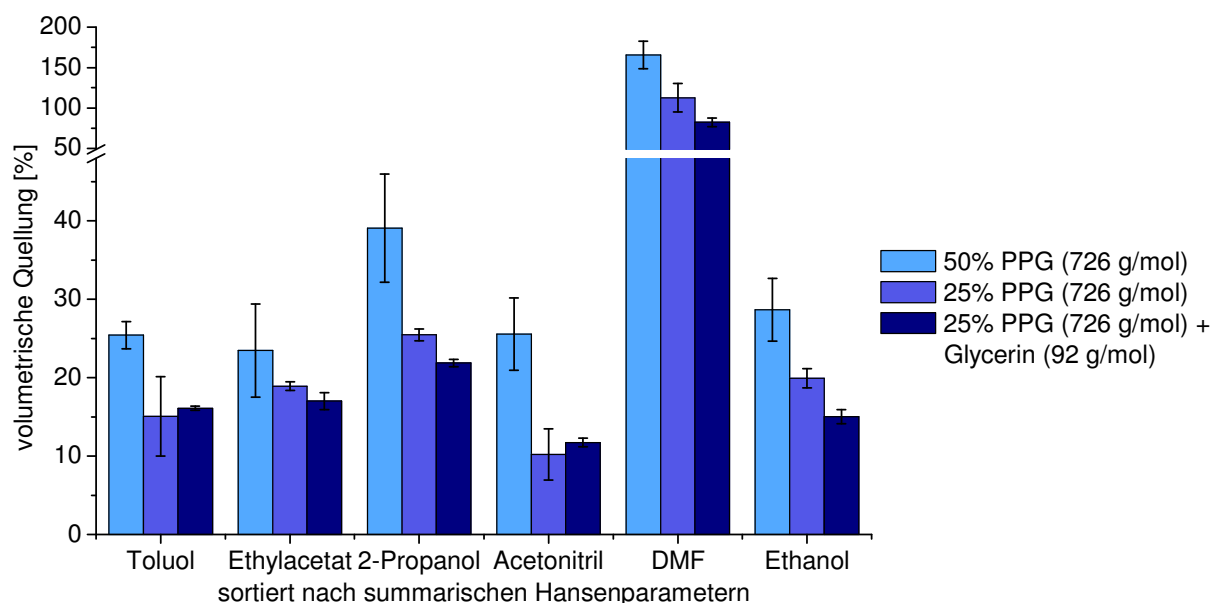


Abbildung 57: Volumetrische Quellungen der Polyurethane mit PPG 726.

Abbildung 58 spiegelt ähnliche Trends für das PPG 437 wider, in der die Quellungen im Vergleich der beiden kurzkettigen Vernetzer in Richtung des kleineren Moleküls gleichblieben oder abnahmen.

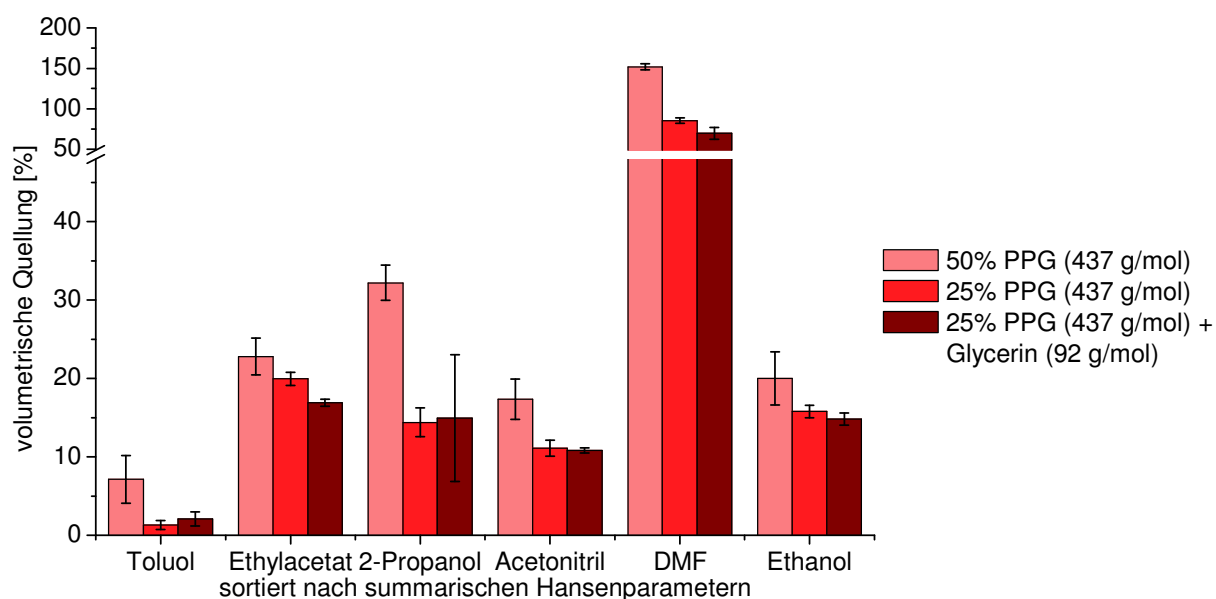


Abbildung 58: Volumetrische Quellungen der Polyurethane mit PPG 437.

Der Vergleich von Polyurethanen mit unterschiedlich großen Polypropylenglycolen und Glycerin in Bezug auf ihre Quellungen zeigte in den meisten Fällen, dass die Quellungen abnahmen oder zumindest gleichblieben. Bei allen in diesem Abschnitt gezeigten Polyurethanen waren die Quellungen in DMF am größten. Tendenziell waren Quellungen in 2-Propanol, Ethylacetat und Ethanol stärker als in Acetonitril und Toluol.

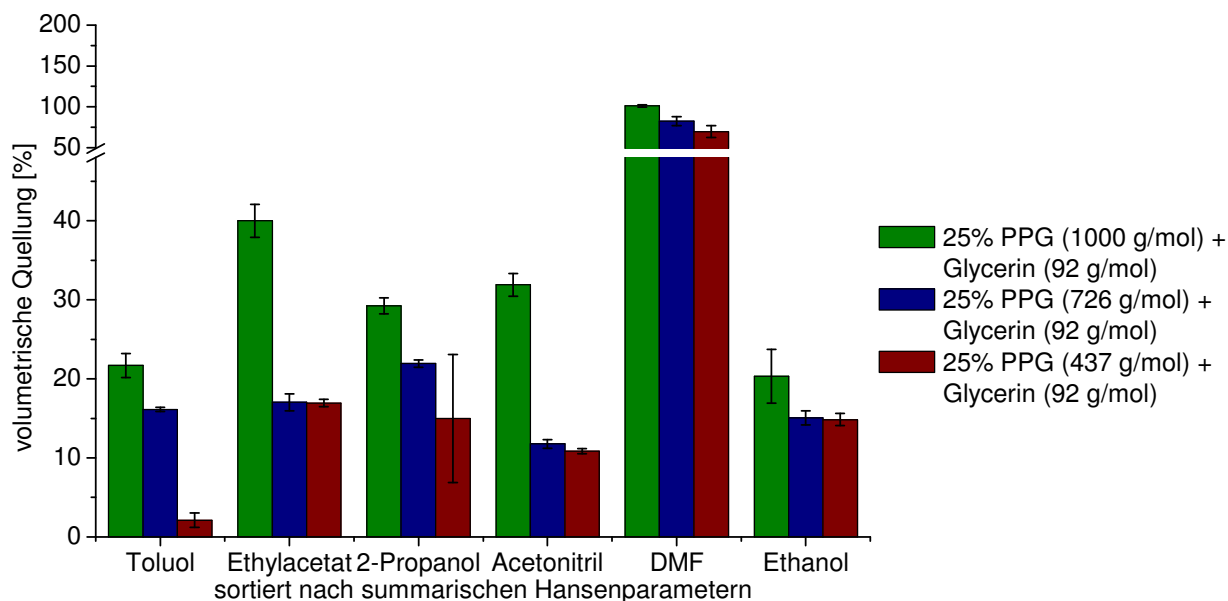


Abbildung 59: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit unterschiedlichen Molmassen der Polyole mit Glycerin.

Aus der Bewertung der Quellungsdaten ließen sich die Hansenparameter berechnen, welche mit derselben Benotung erfolgte, wie im Kapitel 5.1.5. In Tabelle 36 sind die Noten der einzelnen Quellungen aufgelistet, wobei für die Berechnung der Hansenparameter NMP und Hexan hinzugenommen wurden. Obwohl keine Quellungsdaten vorhanden waren, können und müssen diese Lösungsmittel in die Berechnung einfließen. Für die Berechnung der Hansenparameter müssen sich mindestens zwei Lösungsmittel innerhalb der Hansensphäre befinden bzw. ein Lösungsmittel außerhalb der Hansensphäre. Keines der in der Tabelle 36 aufgelisteten Polymeren erfüllte diese Bedingungen und somit mussten die beiden Lösungsmittel NMP, welches mit der Note 1 bewertet wurde, und Hexan, welches mit der Note 6 bewertet wurde, in die Bewertung mit aufgenommen werden. Diese Bewertung der Lösungsmittel für alle Polymere ist in diesem Fall legitim, da NMP für jede Komposition mindestens die gleiche Quellung (siehe Abbildung 46) besaß wie DMF. In Hexan besaß die Komposition „25 % PPG 1000 + Glycerin“ eine sehr geringe Quellung, die folglich auch mit der Note 5 bewertet werden konnte. Diese Benotung änderte nichts am Ergebnis, da die Berechnung der Hansenparameter nur die Beurteilung von guten und schlechten Quellungen beinhaltete.

Tabelle 36: Benotung der Polyurethane nach der Stärke ihrer Quellung.

Komposition*	Toluol	EA	IPA	ACN	DMF	EtOH	NMP*	Hexan*
50% PPG 726	2	2	1	2	1	2	1	6
25% PPG 726	3	3	2	4	1	3	1	6
25% PPG 726 + Glycerin	3	3	2	4	1	3	1	6
50% PPG 437	4	2	1	3	1	2	1	6
25% PPG 437	6	3	3	4	1	3	1	6
25% PPG 437 + Glycerin	5	3	3	4	1	3	1	6
25% PPG 1000 + Glycerin	2	1	2	1	1	2	1	6

*Bewertung anhand der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.5

Nachdem die Bewertung der Quellungen durchgeführt wurde, musste noch entschieden werden, welche Quellungen sich innerhalb der Hansensphäre befinden. In Tabelle 37 sind die berechneten Hansenparameter gezeigt, wobei Quellungen mit der Note 1 sich innerhalb der Sphäre befinden. Bei der Berechnung wurden drei Gruppen von Polymeren identifiziert, die sich in ihren Hansenparametern nicht unterscheiden. Diese Gruppen sind gekennzeichnet durch den unterschiedlichen Radius der Hansensphäre von 2,2, 5,9 und 6,1. Es ist allerdings kein klarer Trend zu erkennen. Aus diesem Grund wurde die Bewertung von guten oder schlechten Quellungen etwas angepasst.

Tabelle 37: Berechnete Hansenparameter der Polyurethane mit verschiedenen Polyolgrößen nach Berechnungsmethode 1.

PU	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{tot}	R_0
50% PPG 726	17,0	9,0	11,7	22,5	5,9
25% PPG 726	17,7	13,1	9,2	23,8	2,2
25% PPG 726 + Glycerin	17,7	13,1	9,2	23,8	2,2
50% PPG 437	17,0	9,2	11,7	22,6	5,9
25% PPG 437	17,7	12,9	9,2	23,8	2,2
25% PPG 437 + Glycerin	17,7	13,0	9,2	23,8	2,2
25% PPG 1000 + Glycerin	15,7	11,4	6,6	20,5	6,1

Für eine detaillierte und bessere Differenzierung der Hansenparameter befinden sich in der nachfolgenden Tabelle 38 Quellungen mit der Note 3 oder besser innerhalb der Hansensphäre. Auch bei dieser Berechnung der Parameter zeigte sich, dass die Parameter der Polymere nicht alle unterschiedlich sind. Sie lassen sich in vier Gruppen unterteilen, welche dieselben Sphärenradien (9,9; 9,4; 7,7; 6,7) besitzen. Bei dieser Einteilung wird deutlich, dass Polymere mit ähnlicher Struktur auch gleiche Hansenparameter besitzen. Ein Trend ist der Anstieg des Wasserstoffbrückenanteils und eine Erniedrigung des polaren Anteils bei höherer Vernetzung der Polymere.

Tabelle 38: Berechnete Hansenparameter der Polyurethane mit verschiedenen Polyolgrößen nach Berechnungsmethode 2.

PU	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{tot}	R_0
50% PPG 726	16,5	7,7	8,8	20,2	9,9
25% PPG 726	16,9	4,7	10,4	20,4	9,4
25% PPG 726 + Glycerin	16,9	4,7	10,4	20,4	9,4
50% PPG 437	15,5	11,5	11,6	22,5	7,7
25% PPG 437	16,5	9,1	12,3	22,4	6,7
25% PPG 437 + Glycerin	16,5	9,1	12,3	22,4	6,7
25% PPG 1000 + Glycerin	16,5	7,7	8,8	20,2	9,9

Von den gezeigten Polymeren, ausgenommen 25 % PPG 726 und 25 % PPG 437 mit jeweils Glycerin, wurden Membranen hergestellt und mit Rose Bengal Lösung (1018 Da) in Ethanol vermessen. In Abbildung 60 sind die Membranleistungen dargestellt. Die Permeabilität wurde normiert, indem der Fluss auf den Druck, die Viskosität und die Trennschichtdicke der Membran einbezogen wurde.

Die Filtrationsexperimente (siehe Abbildung 60) zeigten, dass mit kleinerem Polyol und mit steigendem Vernetzungsgrad der Rückhalt zunahm und die normierte Permeabilität abnahm, wenn die jeweiligen Filtrationssetups differenziert betrachtet wurden. Für die „Dead-End“-Filtrationssetup waren die Rückhalte niedriger als die Rückhalte in der kontinuierlichen Anlage.

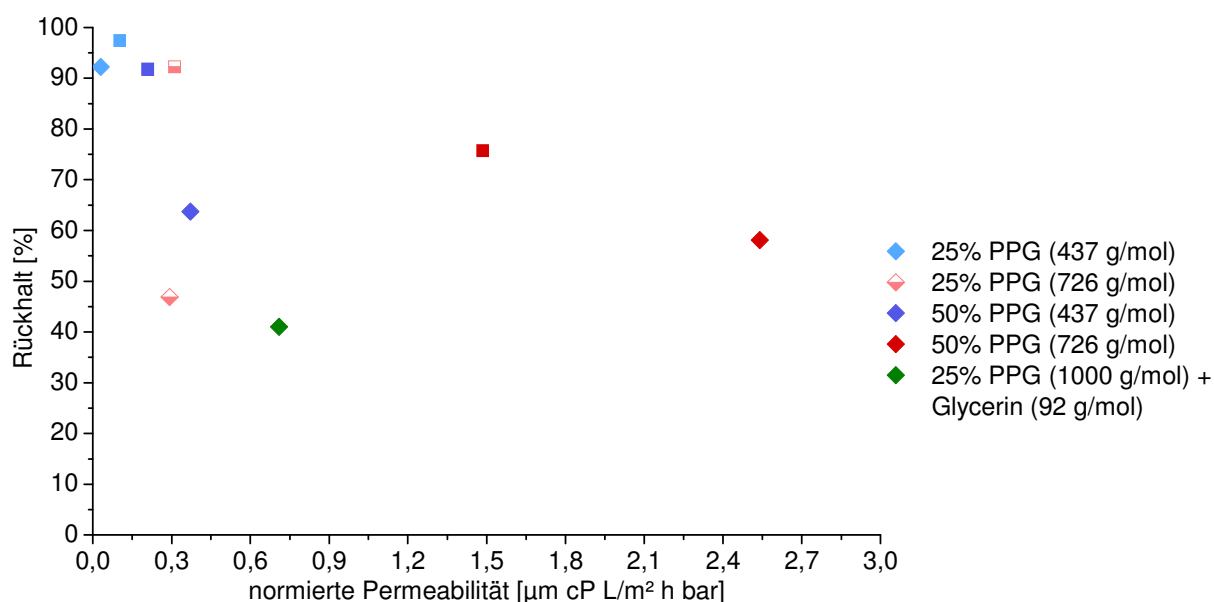


Abbildung 60: Vergleich von Filtrationen mit Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol, die im „Dead-End“-Filtrationssetup (12 bar, RT; mit dem Symbol ◆ gekennzeichnet) und kontinuierliche Anlage (23 bar, 20 °C; mit dem Symbol ■ gekennzeichnet) durchgeführt wurden.

Die Variation der molaren Masse vom eingesetzten Polyol zeigte einen deutlichen Effekt auf die Membranleistung. Durch Verkleinerung des Weichsegments wurde die Quellung in den untersuchten Lösungsmitteln kleiner. Dieses Ergebnis entspricht den

Erwartungen, weil die Vernetzungsdichte mit geringeren Molmassen zunimmt. Auch der Austausch von TMP mit dem noch kleineren Glycerin zeigte, dass die Polymerfilme in einigen Lösungsmitteln eine noch etwas geringere Quellung besaßen. Alle Variationen zeigten somit eine signifikante Verringerung der Quellung durch einen höheren Vernetzungsgrad.

Die Bestimmung der Hansenparameter auf Basis der Quellungsdaten mit sechs Lösungsmitteln und zwei zusätzlichen angenommenen Lösungsmitteln NMP und Hexan war ausreichend (siehe Kapitel 5.1.5), da Hexan und NMP in Bezug auf die Quellungsdaten der unterschiedlich ausgehärteten Polymerfilme die gleichen vorhersehbaren volumetrischen Quellungen aufwiesen. Die Hansenparameter befinden sich im Mittel nahe der Parameter von DMF und NMP, weil sie die größte Quellung aufwiesen. Mit zunehmenden Vernetzungsgrad nehmen die Sphärenradien ab, weil die Polyurethane weniger im Lösungsmittel quellen. Die einzelnen Parameter zeigen keine deutlichen Trends, was in der sehr ähnlichen chemischen Struktur der Polymere bzw. der Variation der Kettenlänge des Weichsegmentes begründet ist.

5.3.2 Polyurethane mit unterschiedlichen Monomeren

Die vorherigen Ergebnisse zeigten die Möglichkeiten der gezielten Vernetzung durch ausgewählte Aushärtebedingungen und durch die richtige Auswahl der Polyolgröße. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Polyurethanfilme und -membranen mit unterschiedlichen Monomeren präsentiert. Für die Variationen wurden polare, aliphatische und aromatische Monomere zur Polymersynthese eingesetzt. Ausgehend von der Komposition mit 50% PMDI, 25% PPG 1000 und 25% Glycerin wurden folgende Variationen durchgeführt und einzelne Monomere ersetzt. Für PPG 1000 wurde PEG 400 eingesetzt. Für 25% der funktionellen Gruppen des Isocyanates wurde anstelle von PMDI HDI eingesetzt und für Glycerin wurde Pyrogallol in den jeweiligen Kompositionen eingesetzt.

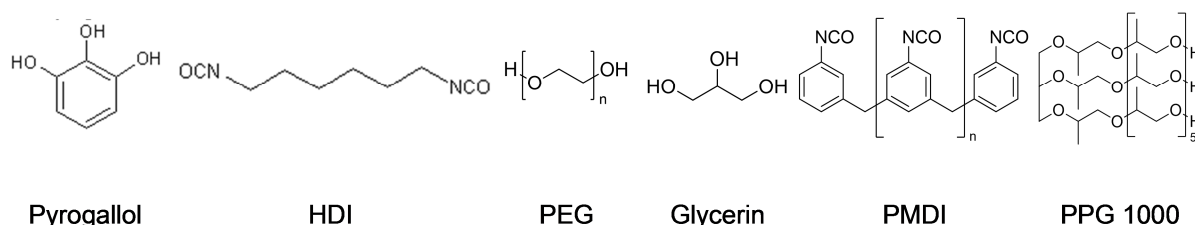


Abbildung 61: Strukturformel der verwendeten Monomere für die Kompositionen PU-001, PU-008, PU-009, PU-012.

In Tabelle 39 sind die Kompositionen PU-001, PU-008, PU-009 und PU-012 aufgelistet.

Tabelle 39: Kompositionen auf Basis von verschiedenen Monomeren. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	HDI	PPG 1000	Pyrogallol	PEG 400	Glycerin
PU-001	50%		25%			25%
PU-008	50%				25%	25%
PU-009	25%	25%	25%			25%
PU-012	50%		25%	25%		

In Abbildung 62 sind die Spektren von PEG 400 und Pyrogallol dargestellt. Das PEG 400 zeigt charakteristischen Banden um 3500 cm^{-1} für die OH-Valenzschwingung, um 2800 cm^{-1} für die $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ Valenzschwingung und um 1100 cm^{-1} für die C-O-Valenzschwingung. Die Abwesenheit von aliphatischen Gruppen im Pyrogallol wird im Spektrum deutlich sichtbar, wobei die Aryl-H-Valenzschwingung nur leicht durch eine Schulterbande in der OH-Valenzbandenschwingung sichtbar ist. Die IR-Absorptionsbanden bei 1650 cm^{-1} entsprechen den konjugierten C=C-Valenzschwingungen.

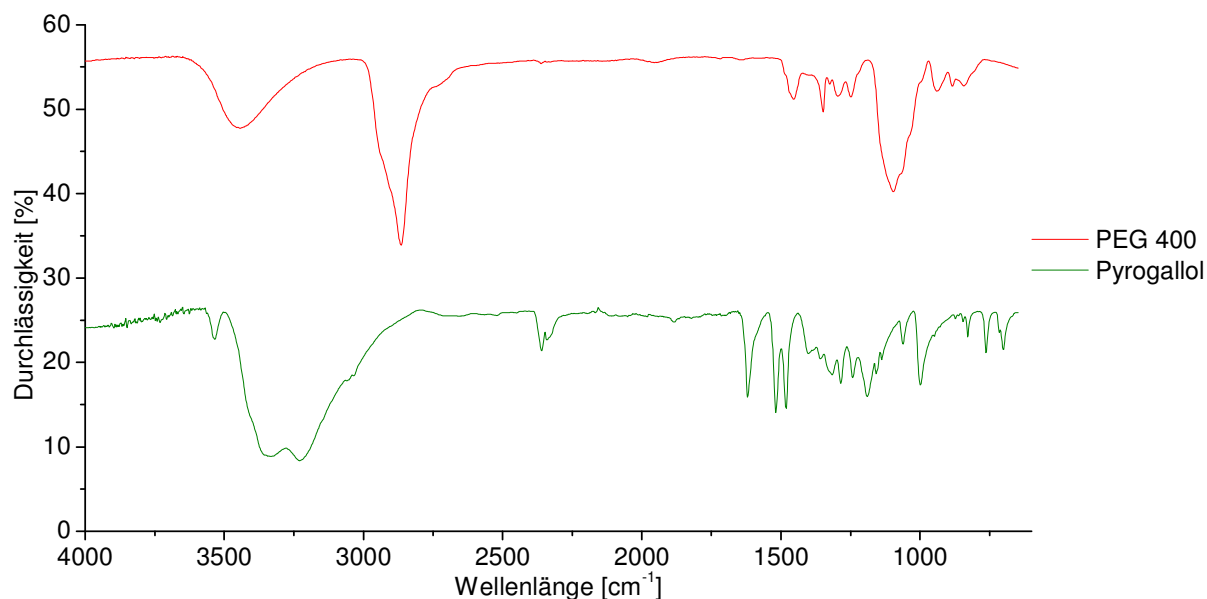


Abbildung 62: ATR-FTIR-Spektren der Polyole PEG 400 und Pyrogallol.

In den IR-Spektren der Polymerfilme (Abbildung 63) ist deutlich erkennbar, dass die allgemeinen charakteristischen Banden für Polyurethane detektiert werden konnten. Die Banden liegen bei 3400 cm^{-1} für die OH-Valenzschwingungen, 1725 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} für die Urethangruppe und 1100 cm^{-1} für die C-O-Valenzschwingung. Die Filme ähneln sich mit wenigen kleinen Unterschieden. Im Polymerfilm 25% HDI ist eine schärfere C-O-Valenzschwingungsbande bei 1100 cm^{-1} als bei den anderen Filmen zu erkennen. Für den Polymerfilm mit 25% PEG 400 ist ein unschärferes Signal bei 2800 cm^{-1} als bei den anderen Filmen und die Abwesenheit eines Signals bei 1300 cm^{-1} zusehen. Das Verhältnis der Signalintensitäten von Banden innerhalb eines Filmes unterscheidet sich von Film zu Film. Der sichtbarste Unterschied ist dabei das Verhältnis der Urethanpeaks bei 1725 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} . Dieses Verhältnis kehrt sich um bei den Polyurethanen mit HDI und PEG 400 gegenüber PPG 1000 und Pyrogallol.

Die Spektren der Polyurethane mit PPG 1000 und Pyrogallol sind vergleichbar, da keine zusätzlichen Signale von strukturell unterschiedlichen Monomeren vorhanden sind. Kleine Unterschiede sind bei den Verhältnissen der Urethangruppen zu erkennen, welche eventuell auf ein unterschiedliches molares Verhältnis von Monomeren im Polymer deuten bzw. auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Monomere schließen lässt. Durch einen veränderten molaren Anteil der Monomere im Polymer kann das Quellverhalten der Filme beeinflusst werden. Die Polyurethane mit PPG 1000 und Pyrogallol verhielten sich in Lösungsmitteln in Bezug auf die Quellung ähnlich. Bei der Komposition mit PEG 400 musste sogar ein erhöh-

tes Volumen an Lösungsmittel für die Synthese verwendet werden (siehe Kapitel 8.5), weil die Reaktion mit PEG 400 schneller verlief als mit anderen Polyolen und mitunter die Reaktion auch ohne Katalysator ablief. Dies könnte zur Folge gehabt haben, dass mehr PEG 400 im Polymer war als Glycerin und dies Einfluss auf das Quellverhalten bzw. auf andere Eigenschaften wie Permeabilität ausübte.

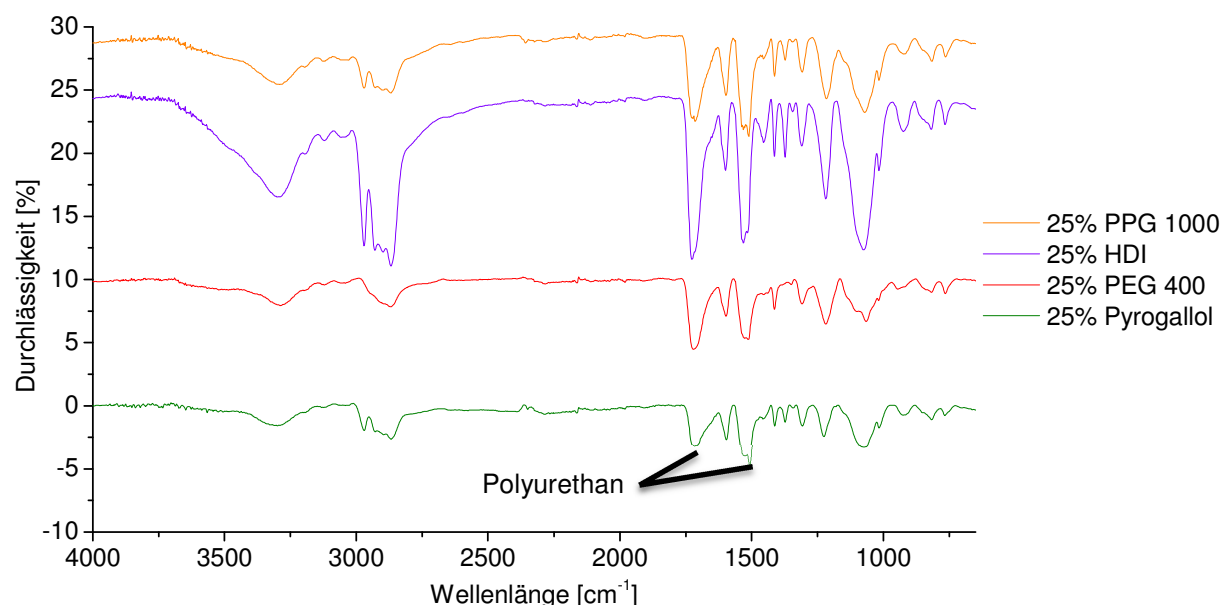


Abbildung 63: ATR-FTIR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit verschiedenen Monomeren.

In Abbildung 64 wird das Quellverhalten dieser Polymere gezeigt. Die Polymerfilme besaßen Schichtdicken von ungefähr 22 μm mit Ausnahme von PEG 400, welche eine Schichtdicke von 31 μm besaß. Die Komposition mit PEG 400 quoll stärker in polaren Lösungsmitteln und besaß bei unpolaren Lösungsmitteln die geringste Quellung von allen vier Polyurethanen. Der Trend war bei den beiden anderen Polyurethanen auf Basis von HDI bzw. Pyrogallol umgekehrt, wobei HDI in Hexan am stärksten quoll.

Die volumetrischen Quellungen zeigten, dass die aliphatischeren Polymere in unpolaren Lösungsmitteln stärker quollen als die polare Komposition mit PEG 400 Monomer und in polaren Lösungsmitteln war dieser Trend umgekehrt.

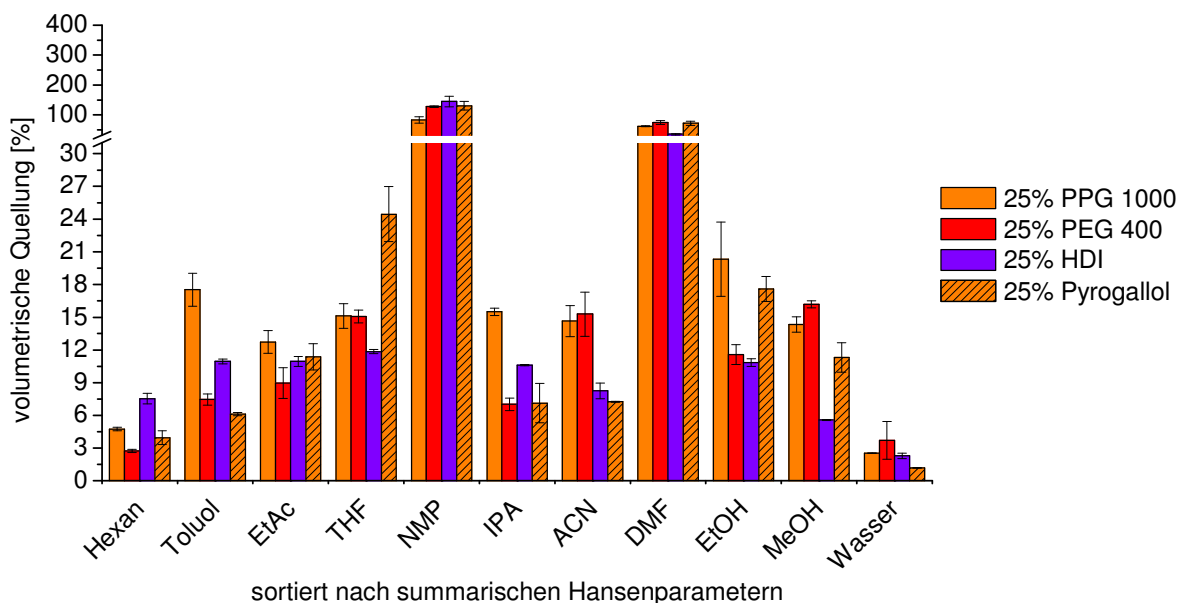


Abbildung 64: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit verschiedenen Monomeren.

Anhand dieser Quellungen wurden Hansen-Löslichkeitsparameter berechnet, die in Tabelle 40 zu sehen sind. Die Berechnung wurde wie in Kapitel 5.3.1 durchgeführt und gute Quellungen mit der Note 3 oder besser definiert. Alle nachfolgenden Bewertungen von Quellungsdaten und Parameterberechnungen wurden mit dieser Methode durchgeführt.

Die berechneten Hansenparameter zeigen für den polaren Anteil einen sehr hohen Wert für die Komposition mit 25% PEG 400. Die anderen Kompositionen besitzen hingegen einen niedrigeren Wert. Der Wasserstoffbrückenanteil weist denselben Trend auf und der dispersive Anteil verhält sich umgekehrt zu den anderen Trends.

Tabelle 40: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen Monomeren.

Polymer	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{TOT}	R
25% PPG 1000	16,6	7,8	8,8	20,3	9,9
25% PEG 400	15,7	15,1	11,3	24,5	9,9
25% HDI	17,7	13,0	9,2	23,8	2,2
25% Pyrogallol	17,2	12,6	12,2	24,6	7,9

Die nachfolgenden Filtrationsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden in der kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage bei 20 °C und 23 bar durchgeführt mit Ausnahme von Hexan. Die Filtrationsmessungen in Hexan wurden mit dem „Dead-End“-Filtrationssetup bei Raumtemperatur und 12 bar durchgeführt. Die hergestellten Membranen besaßen unterschiedliche Trennschichtdicken, die hauptsächlich auf Grund des Herstellungsprozesses mit unterschiedlichen Gelpunkten resultierten, wie in Kapitel 5.1.3 schon gezeigt wurde. An mehreren Stellen der Membran wurden Proben genommen und REM-Bilder aufgenommen. Aus den REM-Bildern wurden die

Dicken der selektiven Polyurethanschicht bestimmt. Alle selektiven Trennschichten aus Polyurethan lagen im Bereich zwischen 0,3 μm bis 2,1 μm .

Tabelle 41: Trockene Schichtdicken (in μm) für die dargestellten Membranen mit variierten Monomeren, die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.

Membran	Ethanol	2-Propanol	Toluol	Hexan
25% PPG 1000	1,6	1,6	1,6	1,6
25% PEG 400	0,5	0,5	1,1	0,7
25% HDI	0,3	0,3	0,3	1,6
25% Pyrogallol	2,0	2,0	2,0	2,0

Die Korrelation des Rückhaltes mit der normierten Permeabilität zeigt die Membranleistung unter Berücksichtigung der selektiven Schichtdicken und der Viskosität. Beim Betrachten der Membranleistung in Ethanol (siehe Abbildung 65) ist erkennbar, dass mit steigendem Rückhalt die Permeabilität abnimmt mit Ausnahme der Komposition mit PEG 400. Hier waren Rückhalt und Permeabilität niedrig. Bei Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren stieg der Rückhalt in 2-Propanol mit abnehmender Permeabilität der Membranen an. Es ergab sich derselbe Trend wie in Ethanol. Auch hier bildete die Komposition mit PEG 400 die Ausnahme. Für die Membranen, die in Toluol vermessen wurden, zeigten sich im Gegensatz zu den vorherigen Messungen keine klaren Trends. Die Komposition mit PEG 400 besaß wie in den vorherigen Messungen in Ethanol und 2-Propanol eine geringe Permeabilität und einen geringen Rückhalt. Die Messungen der Komposition PPG 1000 zeigten hingegen eine hohe Permeabilität und einen niedrigen Rückhalt. Die Filtrationsmessungen in Hexan zeigten, dass die Membranen keinen nennenswerten Rückhalt besaßen. Mit Ausnahme der Membran auf Basis von HDI deren Rückhalt fast 20 % betrug. Die Permeabilitäten stiegen von der polaren Membran mit PEG 400 zur weniger polaren Membran mit HDI an.

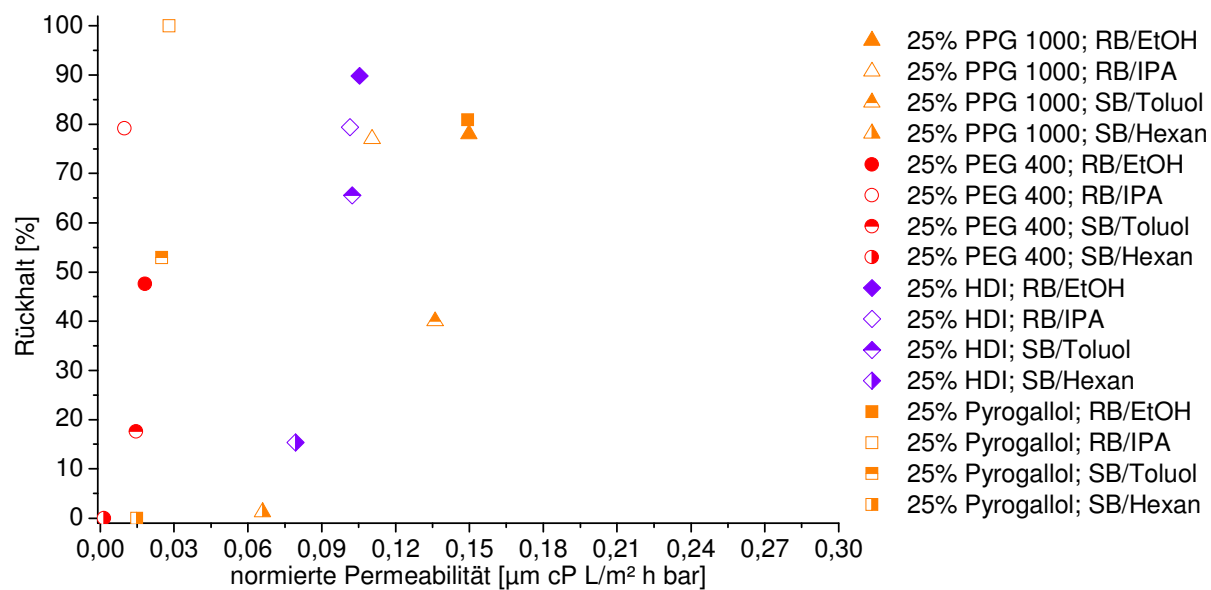


Abbildung 65: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).

5.3.3 Polyurethane mit variierten Triolen

Im Folgenden werden Variationen mit drei unterschiedlichen Triolen der ungefähr gleichen Molmasse gezeigt und miteinander verglichen. Die Triole sollten, wie im vorherigen Kapitel 5.3.2, die Eigenschaften von Filmen und Membranen beeinflussen, wobei ein Triol polar, ein zweites Triol möglichst aliphatisch und ein Drittes möglichst intermediär sein sollte. Für diese Variation wurden ein Polyethylenglycol, ein Polycaprolacton (Polyester) und ein Polypropylenglycol (PPG) gewählt.

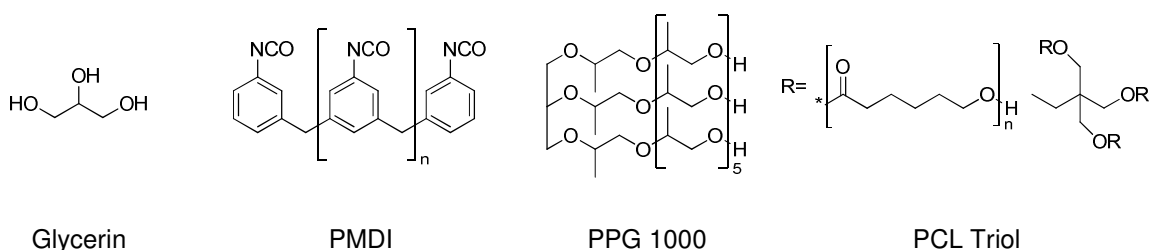


Abbildung 66: Strukturformeln von den verwendeten Monomeren der Kompositionen PU-001, PU-015 und PU-016.

In Tabelle 42 sind die Kompositionen, die auf Triolen basieren, aufgelistet.

Tabelle 42: Kompositionen auf Basis von Triolen. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	PEG Triol	PPG Triol	PCL Triol	Glycerin
PU-001	50%		25%		25%
PU-015	50%	25%			25%
PU-016	50%			25%	25%

Zur besseren Analyse der Polyurethanfilme wurden IR-Spektren von den verwendeten Triolen aufgenommen, um deren Unterschiede erkennen zu können. Die Triole Voranol (PPG 1000) und Polycaprolactone besitzen eine molare Masse von ca. 900 g/mol. Das Polyethylenglycol Triol hat ein Molekulargewicht von ungefähr 1000 g/mol. Ähnlich wie beim Spektrum von PEG 400 liegen die gleichen charakteristischen Banden beim Spektrum vom PEG Triol vor. Das Verhältnis der Banden von OH-Valenzschwingung (bei 3500 cm^{-1}) zu Valenzschwingung aliphatischer Gruppen (von 2800 bis 3000 cm^{-1}) ist wesentlich größer. Die Signale bei 2900 cm^{-1} stammen von den CH_3 - und CH_2 -Gruppen und die Signale bei 2800 cm^{-1} kommen von den CH_2 -Gruppen in einer Ethergruppe. Für das Polycaprolacton kommt eine zusätzliche Carbonylbande beim 1730 cm^{-1} im Spektrum hinzu und die Bande der Ethergruppe bei 1150 cm^{-1} nimmt deutlich ab.

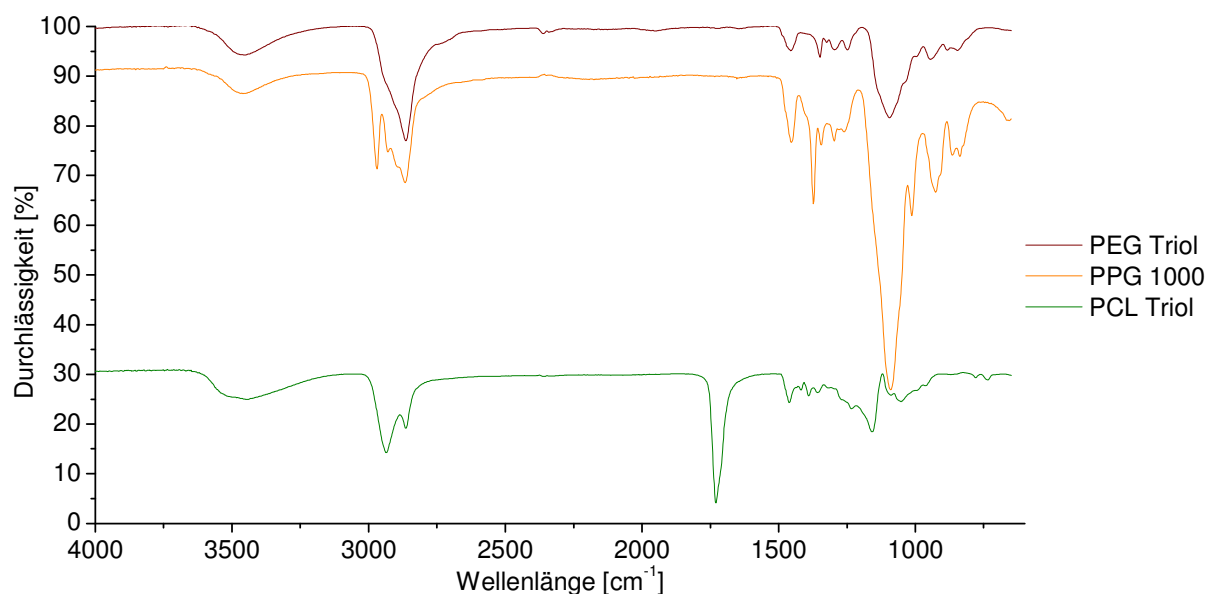


Abbildung 67: ATR-FTIR-Spektren der Triole.

Die hergestellten Filme wurden mittels ATR-FTIR-Spektroskopie charakterisiert und in Abbildung 68 verglichen. Beim Spektrenvergleich ist die Veränderung der CH_2 -Banden für Valenzschwingungen vom polaren zum aliphatischeren Triol deutlich sichtbar. Der Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} ist dabei der auffälligste Unterschied. Im Vergleich zu den Filmen ist die Bande bei 1700 cm^{-1} im Polyurethan mit PCL deutlich stärker bzw. im Verhältnis zu den anderen Banden deutlich intensiver.

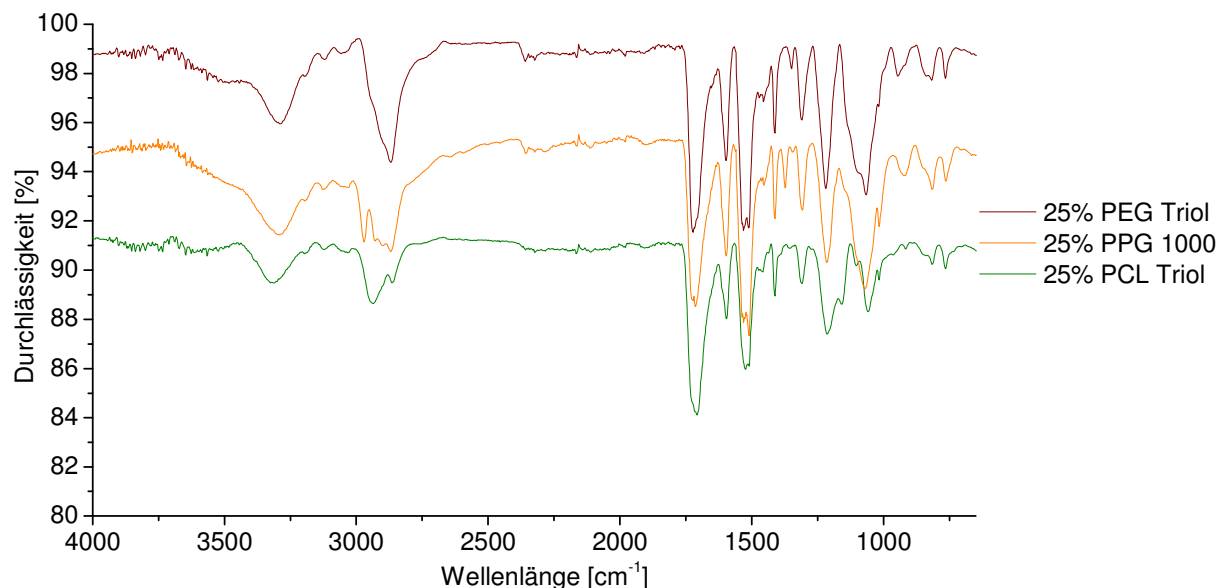


Abbildung 68: ATR-FTIR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit verschiedenen Triolen.

Die Polyurethanfilme wurden auch hinsichtlich ihrer Schichtdicken untersucht. Die Schichtdicke der Polyurethane 25% PEG Triol, 25% PPG 1000 und 25% PCL Triol betrugen 24, 22 und 21 μm . Die Quellungen zeigten, dass z.B. in Hexan Polyurethan

aus Polycaprolacton eine größere Quellung aufwies als das Polyurethan aus Polyethylenglycol. Anders war der Trend bei polaren Lösungsmitteln. Hier quoll das PEG Triol stärker als die Polymere mit unpolarerer Monomeren. Die Lösungsmittel DMF und NMP ließen die Polymerfilme in bekannter Weise am stärksten quellen.

Die volumetrischen Quellungen zeigten, dass die polaren Lösungsmittel in den mehr polaren Polyurethanen (mit PEG Triol) stärker absorbiert wurden als die unpolaren Polyurethane (mit PCL Triol) durch den größeren Anteil an eingebauten polaren Monomeren. Die Polymere lassen sich gut vergleichen aufgrund des ungefähr gleichen Äquivalentgewichts der Polyole von 300 g/mol pro funktionelle Gruppe. Der volumetrische Anteil der Polyole im Polymer und somit auch des Weichsegmentes ist größer als von den anderen Monomeren.

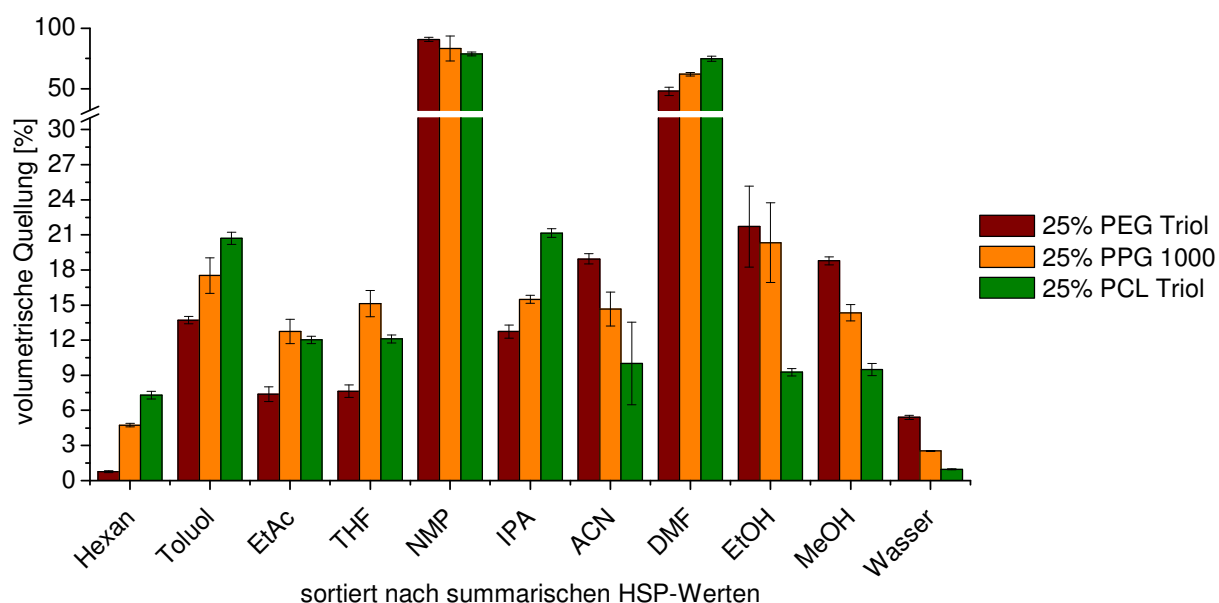


Abbildung 69: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit verschiedenen Triolen.

Aus den Quellungsdaten wurden die Hansenparameter (wie in Kapitel 5.3.1) berechnet. Die Hansenparameter zeigen einen sehr guten Trend von polaren zu aliphatischen Polyurethanen, indem der disperse Anteil des polaren Polymers geringer ist als der aliphatischeren Polymere. Wenn der polare Anteil des polaren Polymers abnimmt, so reduziert sich auch der Wasserstoffbrückenanteil. Dieser deutliche Trend spiegelt sich auch in Bezug auf den Anteil der variierten Polyole im Polymer wider, indem weniger funktionelle Gruppen vorhanden sind, die polare Eigenschaften haben oder Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.

Tabelle 43: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen Triolen.

Polymer	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{TOT}	R
25% PEG Triol	15,8	13,5	13,5	24,8	7,9
25% PPG 1000	16,6	7,8	8,8	20,3	9,9
25% PCL Triol	17,3	5,7	8,6	20,2	8,1

An mehreren Stellen der Membran wurden Proben genommen und REM-Bilder aufgenommen. Aus den REM-Bildern wurde die Dicke der selektiven Polyurethantrennschichten bestimmt. Sie lagen im Bereich von 0,5 μm und 3 μm und wichen nicht weit vom Mittelwert (ca. 10 %) ab.

Tabelle 44: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit variierten Triolen in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.

Membran	Ethanol	2-Propanol	Toluol	Hexan
25% PEG Triol	1,9	0,6	1,9	0,6
25% PPG 1000	1,6	1,6	1,6	1,6
25% PCL Triol	1,7	1,7	2,8	1,7

Die Filtrationsmessungen der drei verschiedenen Membranen (Tabelle 44) mit 0,02 g/L Rose Bengal (1018 Da) in ethanolischer Lösung zeigten, dass das aliphatische Polymer einen leicht höheren Rückhalt hatte als das polare Polymer. Die Membran, hergestellt aus der Komposition mit 25% PPG 1000, zeigte eine mittlere normierte Permeabilität und einen niedrigeren Rückhalt als die anderen Membranen auf Basis von Triolen. Rückhaltemessungen mit Rose Bengal (1018 Da) in 2-Propanol zeigten einen zunehmenden Trend für die normierte Permeabilität von polar zu aliphatischeren Polyurethanen, dabei nahm der Rückhalt auch ab. Wie bei der vorherigen Variation mit verschiedenen Monomeren zeigte sich auch hier, dass im Falle einer Isopropanol-Lösung das Polymer mit PEG einen höheren Rückhalt hatte als bei einer Ethanol-Lösung. In Toluol zeigten die Membranen keinen deutlichen Trend. Der Rückhalt der Membranen lag zwischen 30 und 40 %, dabei nahmen die normierten Permeabilitäten von polarem Polymer zum aliphatischen Polymer zu. Die aliphatischen Polymere unterschieden sich nicht wesentlich. Wie im Abschnitt zuvor konvergierten die Rückhalte in Hexan gegen null. Der einzige erkennbare Trend lag bei der Permeabilität, welche zum aliphatischen zunahm. Die Membran mit der Komposition aus PEG Triol zeigte dabei die niedrigste Permeabilität und einen leicht höheren Rückhalt von fast 10 %.

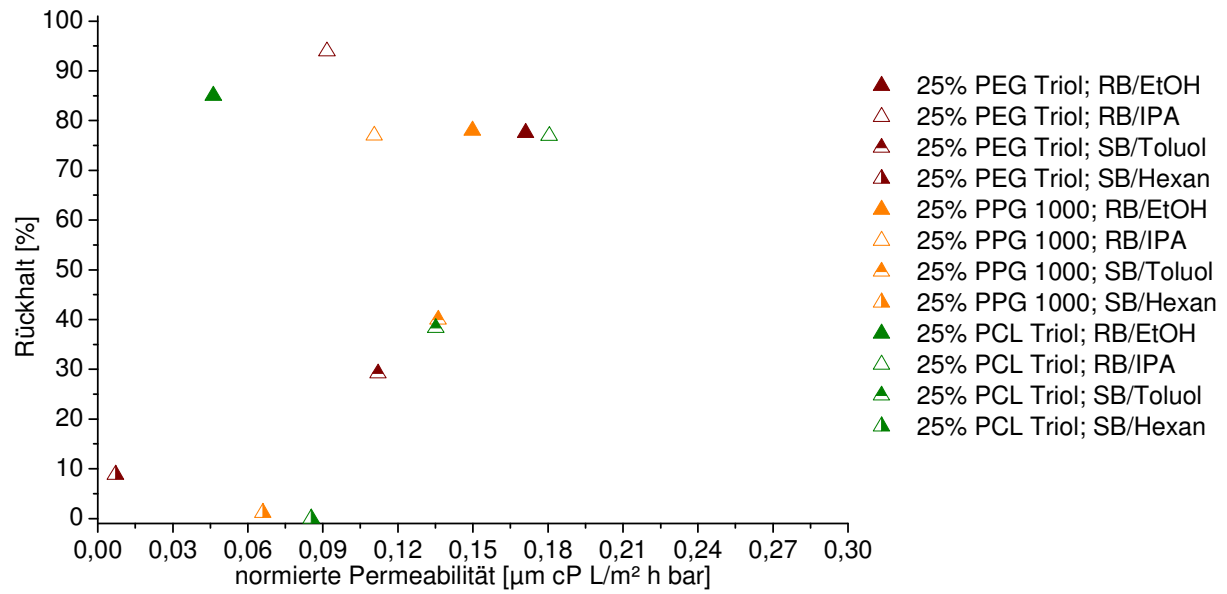


Abbildung 70: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triolen für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).

5.3.4 Polyurethane mit variierten kurzkettigen Diolen

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von drei polaren und unpolaren Monomeren gezeigt werden. Die Variation wurde mit Monomeren durchgeführt, die ungefähr die gleiche molare Masse besaßen. Für diesen Teil wurden die IR-Spektren der Monomere und Polymerfilme verglichen. Außerdem wurden die Quellungsdaten und Membranleistungen in den vier Lösungsmitteln (IPA, EtOH, Toluol, Hexan) gezeigt.

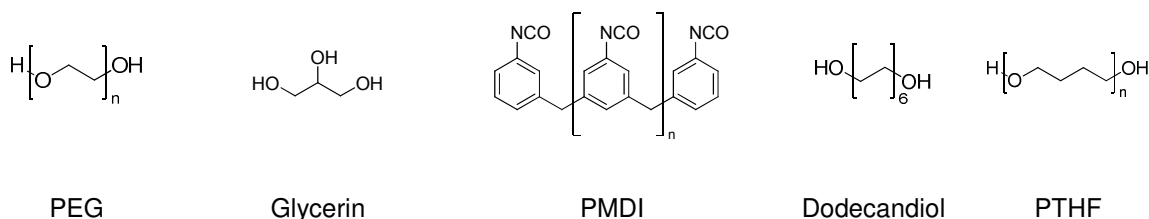


Abbildung 71: Strukturformeln der verwendeten Monomere von den Kompositionen PU-017, PU-018 und PU-019.

Tabelle 45 zeigt die Variation der Monomere auf Basis von Diolen.

Tabelle 45: Kompositionen auf Basis von kurzkettigen Diolen. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	PMDI	Dodecandiol.	PTHF 250	PEG 200	Glycerin
PU-017	50%			25%	25%
PU-018	50%		25%		25%
PU-019	50%	25%			25%

Dodecandiol und Polyethylenglycol haben eine molare Masse von ungefähr 200 g/mol. Polytetrahydrofuran besitzt ein Molekulargewicht von ca. 250 g/mol. Die Diole sind unterschiedlich in der chemischen Struktur, was auch in den Spektren erkennbar ist (siehe Abbildung 72). Das Dodecandiol zeigt scharfe Signale bei den OH-Valenzschwingungsbanden und bei den aliphatischen Gruppen. Selbst die symmetrischen Deformationsschwingungen bei 1260 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} der aliphatischen Gruppen sind scharf und deutlich zu erkennen. Beim Spektrenvergleich der Diole wird deutlich, dass die Signale der aliphatischen Banden sich im Verhältnis der Transmission von 2900 cm^{-1} zu 2800 cm^{-1} verschieben und die Banden der Ethergruppen dominanter werden.

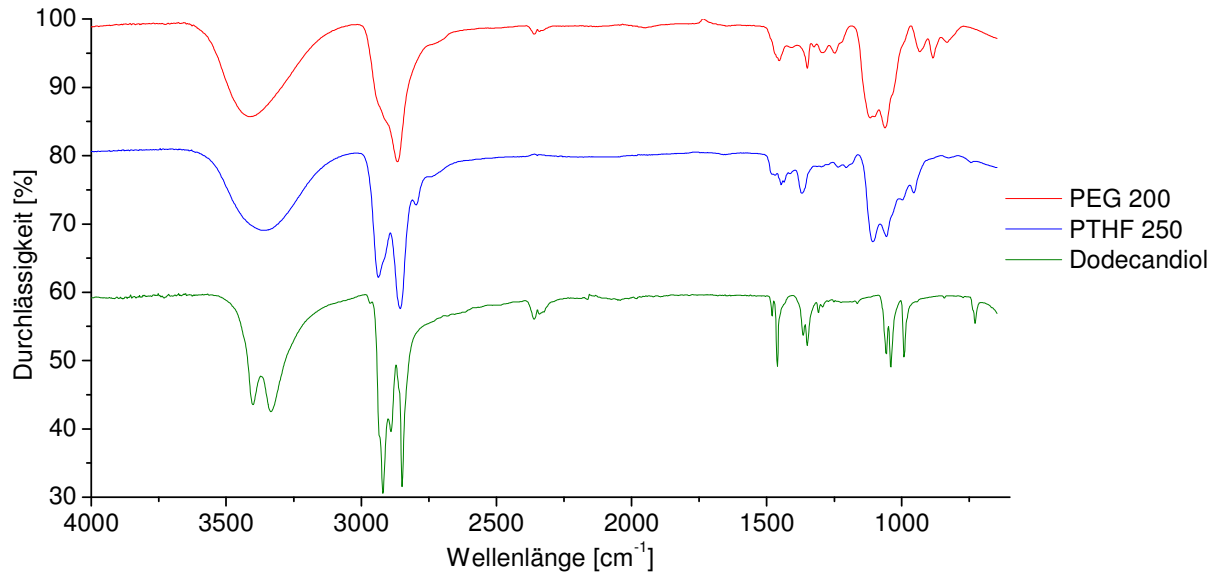


Abbildung 72: ATR-FTIR-Spektren der drei kurzkettigen Diolen.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Polymerfilme wurde diese Verschiebung der Banden im Polymer vom polaren zum aliphatischen Monomer auch festgestellt. Im Vergleich zu den IR-Spektren der Monomere verhalten sich die Banden der aliphatischen Gruppen im Polymer genau gleich. Es wird auch erkenntlich, dass die Polymere einen Anteil an unreaktierten Isocyanatgruppen bei 2300 cm^{-1} im Polymer besitzen.

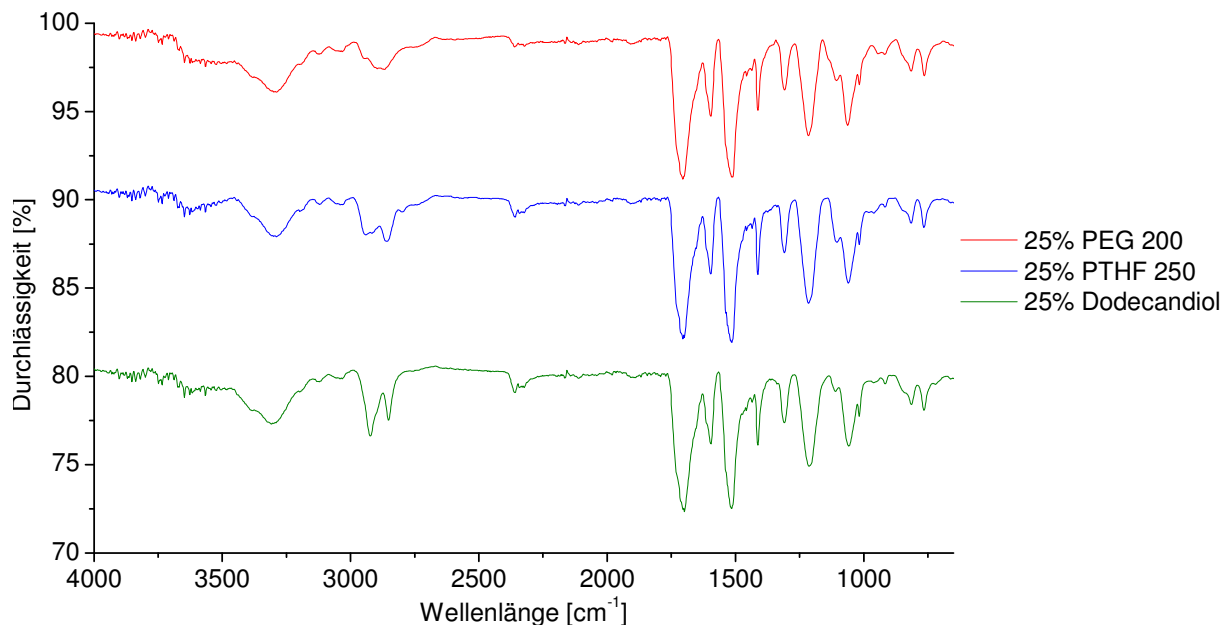


Abbildung 73: IR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit kurzkettigen Diolen.

Auch bei den volumetrischen Quellungen zeigte sich, dass die Quellungen von dem polaren und unpolaren Anteil im Polymer abhängig sind. Hier wurde der starke Effekt des Weichsegments und der Vernetzungsstruktur deutlich. Das Polyurethan mit dem

Dodecandiol quoll stärker in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Toluol, und das Polymer mit PEG 200 quoll stärker in Ethanol und Wasser. Dieses Verhalten kann über die Verwendung der verschiedenen Monomere erklärt werden, welche in dem jeweiligen Polymer den Anteil an polaren Gruppen erhöhte oder verringerte. Das Äquivalentgewicht der Diole betrug ca. 100 g/mol pro funktionelle Gruppe und war in der Summe etwa gleich von den anderen Monomeren (PMDI + Glycerin). In Lösungsmitteln wie THF, NMP und DMF waren die Quellungen der Polymere untereinander etwa gleich groß. Ein möglicher Grund kann an der amphiphilen Eigenschaft der Lösungsmittel liegen, die sowohl unpolare Komponenten also auch polare Komponenten leicht lösen können. Im Vergleich zu den Triolen waren die Quellungen von THF, NMP und DMF geringfügig größer als die der Triole. Ein Grund liegt sehr wahrscheinlich am höheren volumetrischen Anteil der Hartsegmente (mehr PMDI) mit mehr polaren Urethangruppen im Polymer.

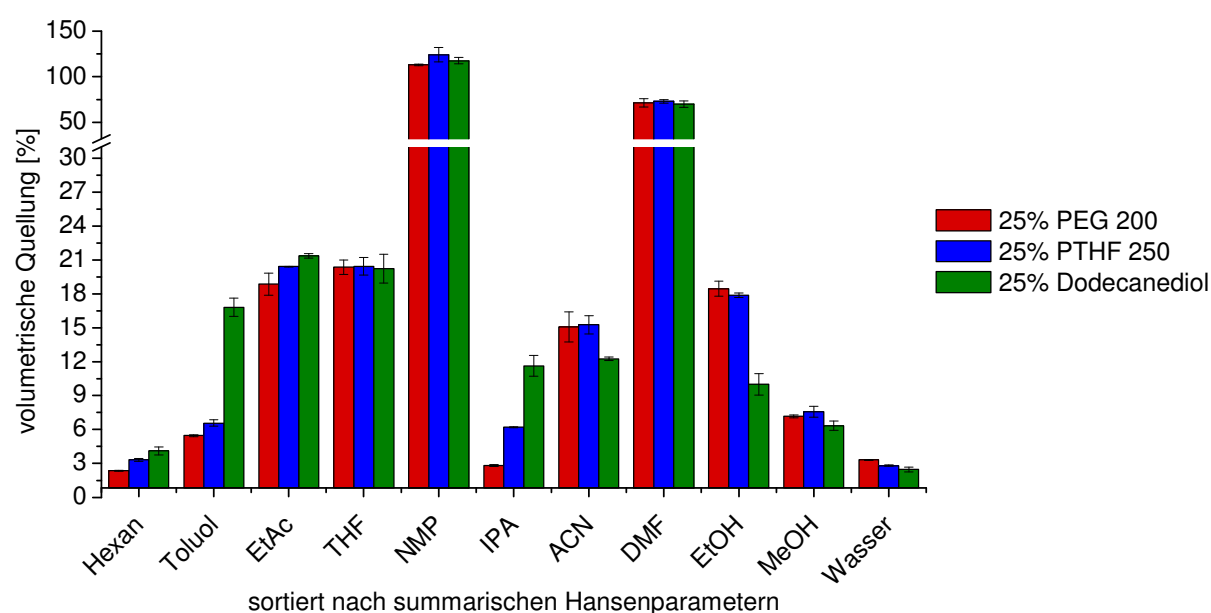


Abbildung 74: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit kurzkettigen Diolen.

Anhand der Quellungsergebnisse konnten die Hansenparameter, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, berechnet werden. Die Polyurethane mit PEG 200 und PTHF 250 besitzen die gleichen Werte, die auf ähnliche Quellungen zurückzuführen sind. Im Unterschied zu dem aliphatischen Polyurethan mit Dodecandiol haben die polaren Polyurethane einen kleineren dispersiven, einen größeren polaren und einen erhöhten Wasserstoffbrückenanteil. Dieser Trend ist verständlich, da die polaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen in Polymeren mit PEGs stärker ausgeprägt sein sollten. Für die Polyurethane auf Basis von PEG 200 und PTHF 250 sollten weitere Lösungsmittel in Betracht gezogen werden, um eine Charakterisierung

der Polymere anhand der Hansenparameter genauer und differenzierter durchführen zu können.

Tabelle 46: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen kurzkettigen Diolen.

Polymer	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{TOT}	R
25% PEG 200	15,5	13,5	10,7	23,4	9,3
25% PTHF 250	15,5	13,5	10,7	23,4	9,3
25% Dodecandiol	16,7	9,2	3,9	19,5	8,6

An mehreren Stellen der Membran wurden Proben genommen und REM-Bilder aufgenommen. Aus den REM-Bildern wurde die Dicke der selektiven Polyurethanschichten bestimmt. Sie lagen im Bereich von 0,5 μm und 3,2 μm und wichen nicht weit vom Mittelwert ab.

Tabelle 47: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit verschiedenen kurzkettigen Diolen in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.

Membran	Ethanol	2-Propanol	Toluol	Hexan
25% PEG 200	2,0	1,7	2,0	1,7
25% PTHF 250	2,0	0,7	2,0	0,7
25% Dodecandiol	1,7	2,3	3,2	2,3

Die nachfolgenden Filtrationen sind Messungen mit einer Lösung von 0,02 g/L des jeweiligen Farbstoffes in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Als erstes wurde Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol vermessen und die Ergebnisse werden in Abbildung 75 gezeigt. Mit zunehmendem aliphatischem Anteil im Polymer stieg der Rückhalt und die Permeabilität nahm ab. Ein Trend war im Falle des Lösungsmittel 2-Propanol nicht deutlich zu erkennen. Von der Komposition mit PEG 200, PTHF zu Dodecandiol nahm die Permeabilität in 2-Propanol ab. Der Rückhalt von Rose Bengal in 2-Propanol war für die Komposition mit PTHF 250 am größten und für die anderen beiden Membranen in etwa gleich. Die Filtrationsmessungen mit Solvent Blue 35 in Toluol zeigten, dass die Membran auf Basis von Dodecandiol einen hohen Rückhalt verbunden mit einer hohen Permeabilität aufwies. Die beiden anderen Membranen hatten einen Rückhalt um 20 % und lagen in der Permeabilität im gleichen Bereich. Die Permeabilität nahm vom polaren zum aliphatischen Polyurethan zu. In Hexan konnte fast kein Rückhalt von Solvent Blue 35 festgestellt werden. Die normierten Permeabilitäten nahmen vom polaren zum aliphatischen Polymer zu.

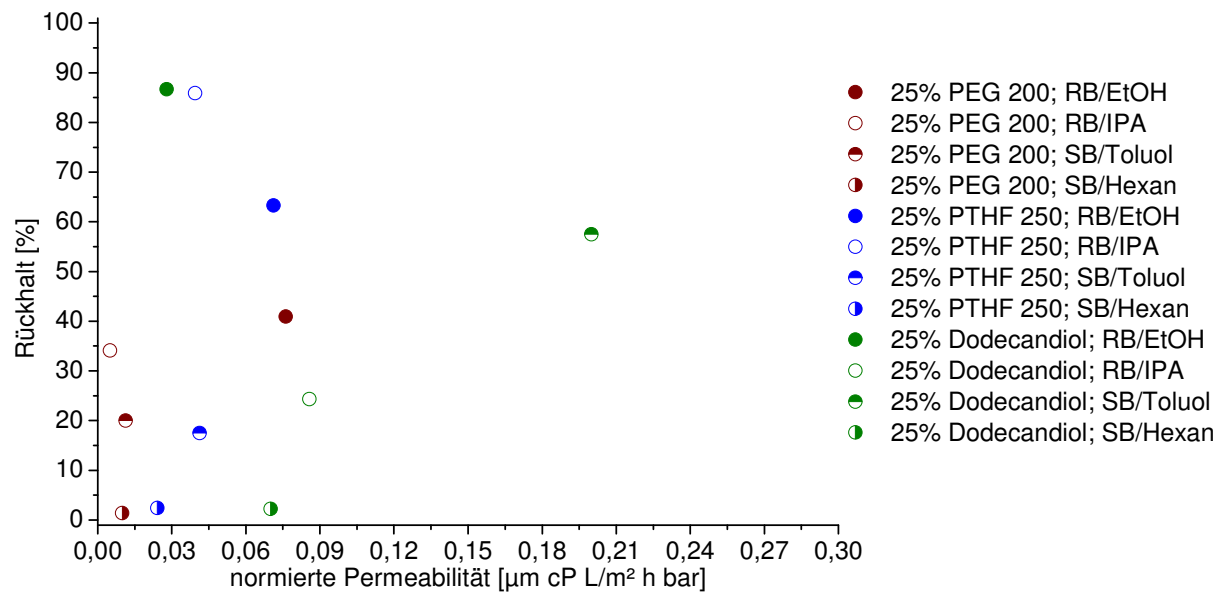


Abbildung 75: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen für Filtrationen von 0,02 g/L Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).

5.3.5 Polyurethane mit variierten aliphatischen Isocyanaten

Der Einsatz von aliphatischen Isocyanaten ist aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse in den Kapiteln 5.3.2 bis 5.3.4, die höhere Rückhalte zeigten, interessant für die resultierenden Eigenschaften von Membranen.

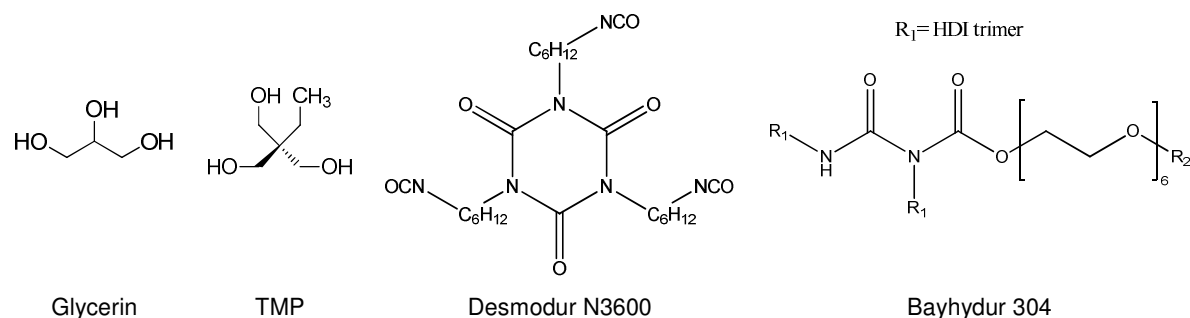


Abbildung 76: Strukturformeln der verwendeten Monomere in den Kompositionen PU-024 bis PU-027.

In der Variation von aliphatischen Isocyanaten wurden Isocyanurate verwendet, welche mindestens einen trimeren Ring aus drei Isocyanatgruppen auf Basis von Hexamethylendiisocyanat hatten. Diese Grundstruktur verlieh dem Polymer eine elastische Eigenschaft. Somit wurden ein Isocyanurat (Desmodur N3600) und ein mit PEG hydrophiliertes Isocyanurat (Bayhydur 304) eingesetzt. Die zusätzliche Verwendung eines PEG hydrophilierten Isocyanats gab dem Polymer einen zusätzlichen polaren Anteil. Das PEG tritt als Seitengruppe im Polymer auf.

Tabelle 48: Kompositionen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.

Komposition	Desmodur	Bayh.	Glycerin	TMP
PU-024	50%			50%
PU-025		50%		50%
PU-026	50%		50%	
PU-027		50%	50%	

Es wurden IR-Spektren von den Isocyanuraten und Filmen aufgenommen, sowie die Quellungsdaten von den Polymerfilmen ermittelt und die Eigenschaften der Kompositmembranen charakterisiert. In Abbildung 77 wurden die Isocyanate mittels ATR-FTIR charakterisiert. Typisch für ein Isocyanat ist das Signal bei 2245 cm^{-1} , das auf Isocyanatgruppen hinweist. Des Weiteren sind Signale bei 1730 cm^{-1} für Carbonylgruppen und 1456 cm^{-1} für CH_2 -Gruppen zu erkennen. Im Spektrum von dem hydrophilierten Bayhydur 304 sind zusätzlich bei 1100 cm^{-1} C-O-Valenzschwingungen zu sehen und bei 3300 cm^{-1} die NH-Valenzschwingung der Allophanatgruppe.

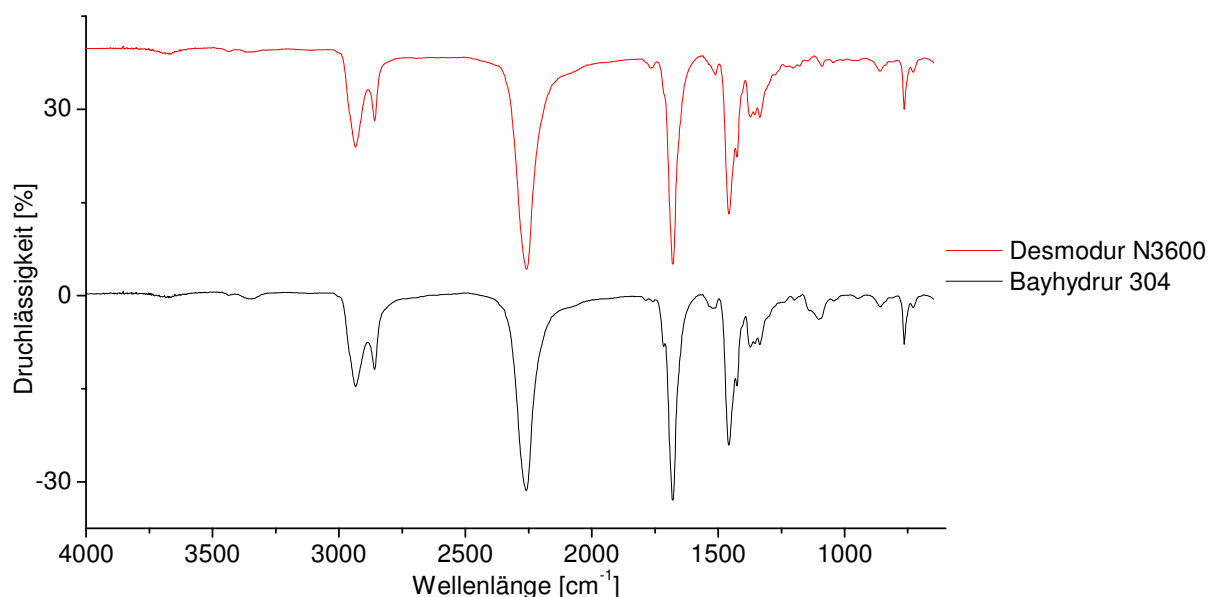


Abbildung 77: ATR-FTIR-Spektren der Isocyanate.

In den IR-Spektren der Polymerfilme ist das ausgeprägte Signal der NH-Gruppe bei 3300 cm^{-1} erkennbar, das von der Urethangruppe stammt. Darüber hinaus sind noch restliche unreaktierte Isocyanatgruppen bei 2245 cm^{-1} zu erkennen. Die restlichen Signale stammen im Vergleich zu den Spektren der Edukte von den Isocyanaten. Das Verhältnis der Bandenhöhe ist zu geringfügig und lässt keine Trends erkennen, die Unterschiede zwischen den einzelnen Polyurethanen zeigen.

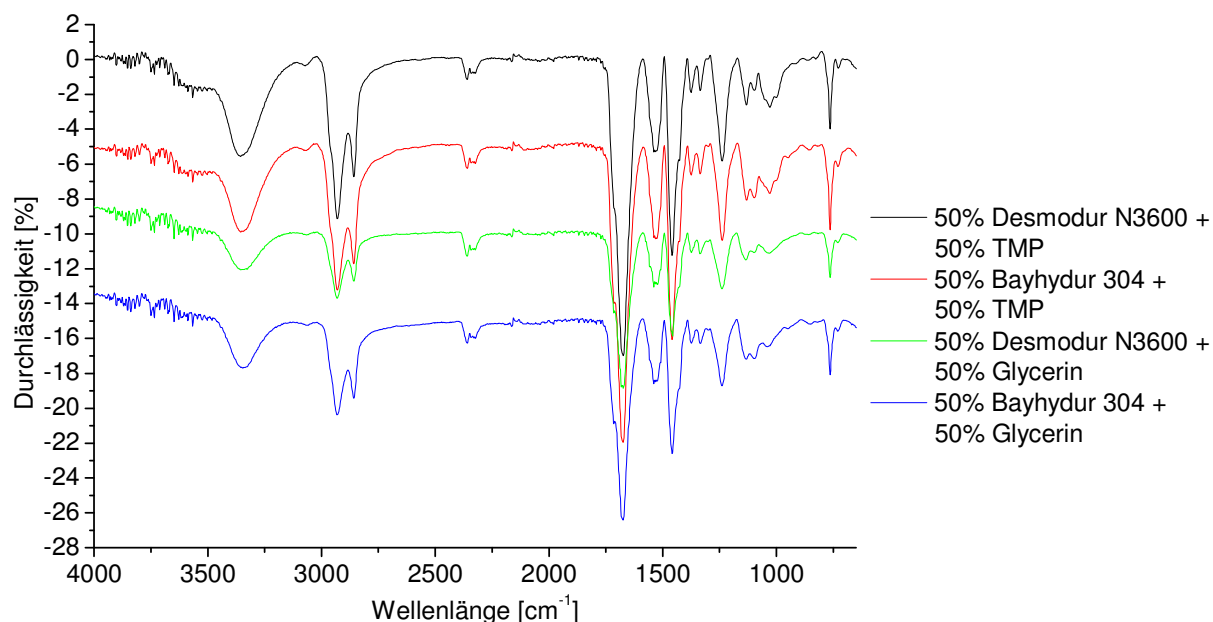


Abbildung 78: IR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit aliphatischen Isocyanaten.

Im Folgenden werden die volumetrischen Quellungsdaten betrachtet. Die volumetrischen Quellungen der aliphatischen Kompositionen waren in unpolaren Lösungsmitteln stärker als bei den Kompositionen mit den hydrophilierten Isocyanaten. Dieser

Trend ist umgekehrt in polaren Lösungsmitteln und kann mit dem zusätzlichen PEG im Polymer begründet werden. Die polare PEG-Seitenkette im Polymer ließ das Polymer stärker in polaren Lösungsmitteln quellen und zeigte ein reduziertes Quellverhalten in unpolaren Lösungsmitteln im Vergleich zu den aliphatischen Kompositionen.

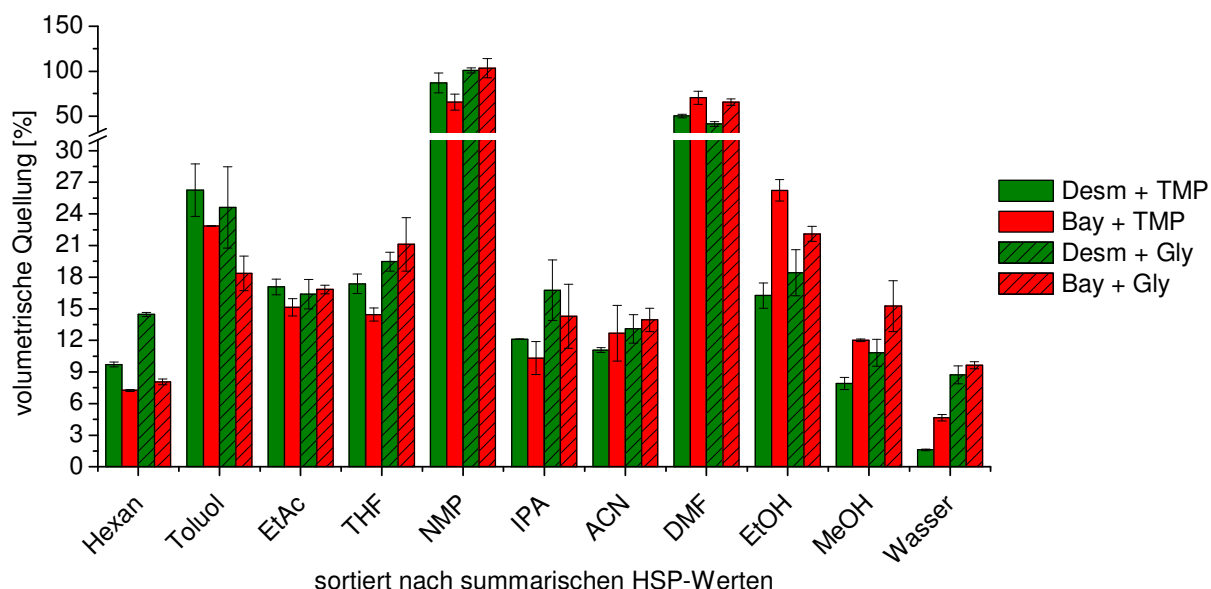


Abbildung 79: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit aliphatischen Isocyanaten.

Mit Hilfe der Quellungsergebnisse konnten die Hansenparameter berechnet werden. Diese Parameter zeigen, dass die polaren Polymere einen höheren dispersiven und polaren Anteil haben. Dieses Ergebnis ist gut nachvollziehbar, da sich zusätzliche polare Seitenketten im Polymer befinden. Auch ein höherer Wasserstoffbrückenanteil ist für das Polyurethan mit Bayhydur 304 und Glycerin sinnvoll, jedoch ist dies nicht der Fall beim Polyurethan mit Bayhydur 304 und TMP. Dieses Polymer hat einen wesentlich größeren Sphärenradius und bedarf einer noch genaueren Untersuchung der Quellung mit mehreren Lösungsmitteln, die sich im Bereich dieses Radius befinden.

Tabelle 49: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit aliphatischen Isocyanaten.

Polymer	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{TOT}	R
Desmodur N3600 + TMP	16,9	5,0	10,2	20,4	9,4
Bayhydur 304 + TMP	17,7	19,3	3,3	26,4	18,2
Desmodur N3600 + Glycerin	15,3	6,3	8,0	18,4	10,7
Bayhydur 304 + Glycerin	16,5	6,9	11,0	21,0	11,2

An mehreren Stellen der Membran wurden Proben entnommen und REM-Bilder aufgenommen. Aus diesen Bildern wurde die Dicke der selektiven Polyurethanschichten

bestimmt. Diese lagen um 1 μm und hatten somit im Vergleich zu den anderen Membranen durchschnittlich sehr niedrige Schichtdicken.

Tabelle 50: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit aliphatischen Isocyanaten in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.

Membran	Ethanol	2-Propanol	Toluol	Hexan
Desmodur + TMP	0,9	0,9	0,9	0,9
Bayhydur + TMP	0,7	0,7	0,7	0,7
Desmodur + Glycerin	0,9	0,9	0,9	0,9
Bayhydur + Glycerin	1,3	1,3	1,3	1,3

Für die folgenden Ergebnisse der Filtrationen wurden Lösungen mit einer Konzentration von 0,02 g/L des jeweiligen Farbstoffes verwendet. In der kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage wurden zuerst die reinen Lösungsmittelflüsse gemessen und dann mit den Farblösungen die Filtrationsmessungen bis zum jeweiligen konstanten Fluss und einer konstanten Konzentration des Permeats durchgeführt (siehe Kapitel 4.9.2). Die Filtrationsmessungen mit Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol (siehe Abbildung 80) zeigten, dass mit steigender Permeabilität der Rückhalt abnahm (Ausnahme Bayhydur und TMP). Die aliphatischen Kompositionen mit Desmodur N3600 zeigten einen höheren Rückhalt als die etwas polareren Kompositionen mit Bayhydur 304. Bei den Filtrationen mit 2-Propanol zeigte sich, dass die Membranen auf Basis von Desmodur N3600 einen höheren Rückhalt besaßen. Die Permeabilitäten in 2-Propanol waren für die Membranen mit Kompositionen aus Glycerin höher als die der anderen beiden Membranen. Filtrationen des Farbstoffs Solvent Blue 35 in Toluol zeigten im Vergleich zu den Messungen in Ethanol, dass die polareren Kompositionen mit Bayhydur 304 einen höheren Rückhalt und niedrigere Permeabilitäten hatten als die unpolaren Kompositionen mit Desmodur N3600. Auch für Hexan waren Trends bezüglich der Permeabilitäten erkennbar. Die Permeabilitäten der Membranen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten waren im Allgemeinen von allen vier vermessenen Lösungsmitteln am geringsten. Die Membranen auf Basis von Desmodur N3600 zeigten höhere Permeabilitäten als die Membranen mit der Komposition mit Bayhydur 304. Der Rückhalt bei allen Membranen konvergierte gegen null mit Ausnahme von der Komposition „Desmodur N3600 + TMP“, welche bei fast 20 % lag.

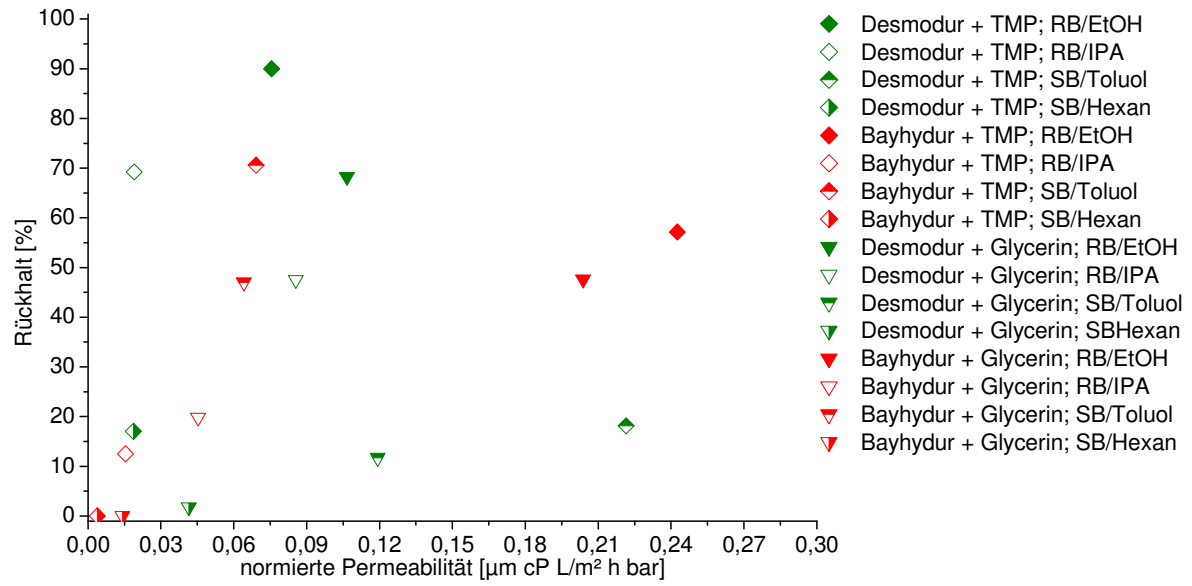


Abbildung 80: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).

5.4 Transportmechanismus von NF-Membranen auf Basis von Polyurethan

5.4.1 Analyse der Permeabilität von Polyurethan NF-Membranen

Um eine allgemeine Übersicht über die Transportmechanismen von Polyurethanmembranen zu bekommen, wurden die Permeabilitäten der Membranen in Korrelation zu verschiedenen Einflussfaktoren gesetzt. Dadurch konnten wichtige Erkenntnisse bezüglich der Transportmechanismen von Polyurethanmembranen in der organophilen Nanofiltration erlangt werden. Transportmechanismen, die für die Pervaporation^[11] gültig sind, müssen nicht auf die organophile Nanofiltration zutreffen. In den nachfolgenden Abbildungen werden deshalb Korrelationen von Permeabilität zu verschiedenen Einflussfaktoren, wie Oberflächenspannung, Viskosität, molares Volumen, Hansen-Löslichkeitsparameter^[11, 121] und Quellung, gezeigt. In Abbildung 81 ist die Permeabilität der Polyurethanmembranen gegen die Oberflächenspannung der Lösungsmittel aufgetragen. Eine Korrelation oder ein Trend ist nicht zu erkennen, so dass die Oberflächenspannung für den stattfindenden Stofftransport ausgeschlossen werden konnte.

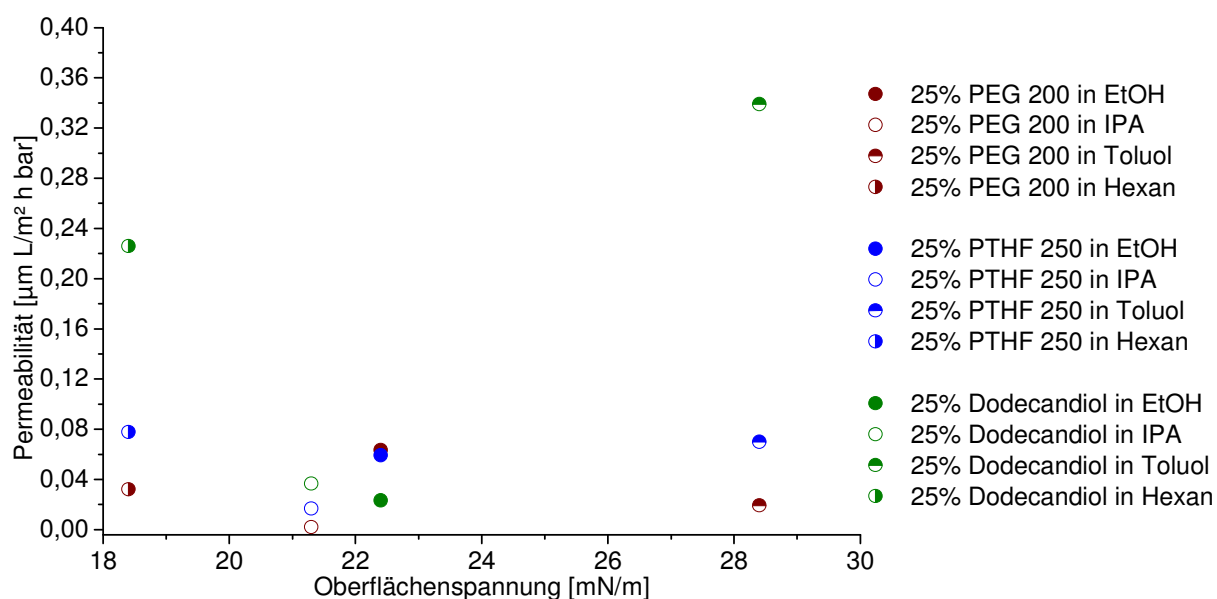


Abbildung 81: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Oberflächenspannung von Lösungsmitteln.

Das molare Volumen des Lösungsmittel kann aufgrund der Größe des Moleküls und dessen Bedarf an ein bestimmtes freies Volumen in der Membran die Permeabilität beeinflussen. In Abbildung 82 ist die Permeabilität gegen die molaren Volumina der Lösungsmittel aufgetragen. Es lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

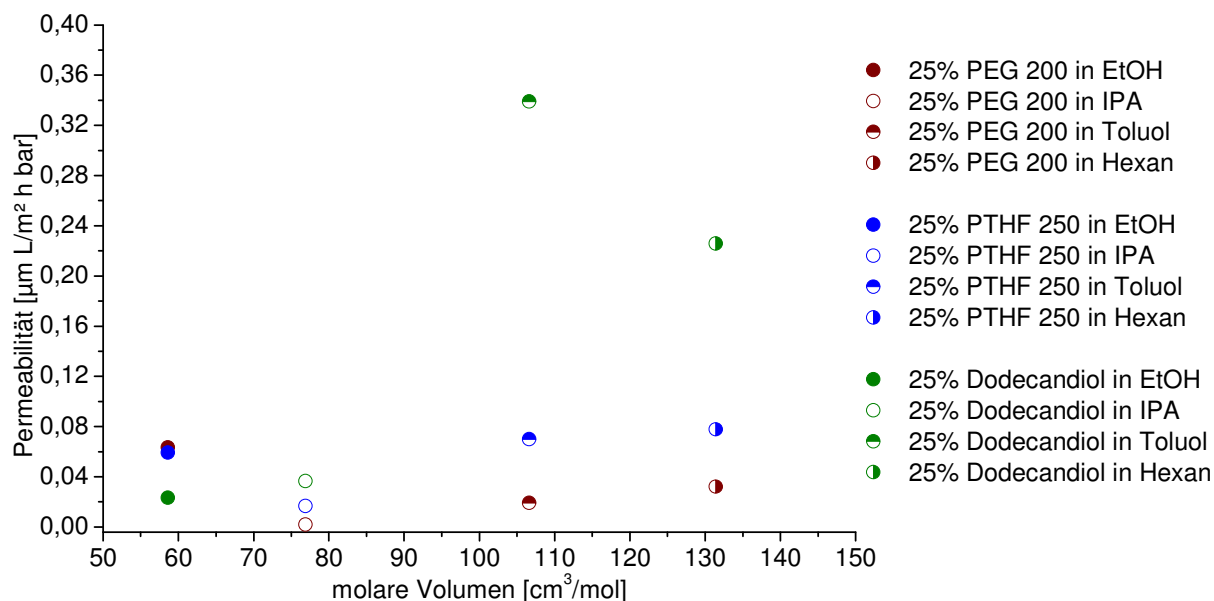


Abbildung 82: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit dem molaren Volumen des jeweiligen Lösungsmittels.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Viskosität des Lösungsmittels, welche den Stofftransport durch das Polymer beeinflusst. Die Permeabilitäten der Kompositmembranen auf Basis von Diolen, die gegen die Viskosität der Lösungsmittel aufgetragen sind, zeigen in der Abbildung 83 nur für zwei von drei Membranen eine abnehmende Tendenz bezüglich der Viskosität. Ein Einfluss einer weiteren bisher nicht betrachteten Stoffeigenschaft auf die Permeabilität muss somit noch vorhanden sein.

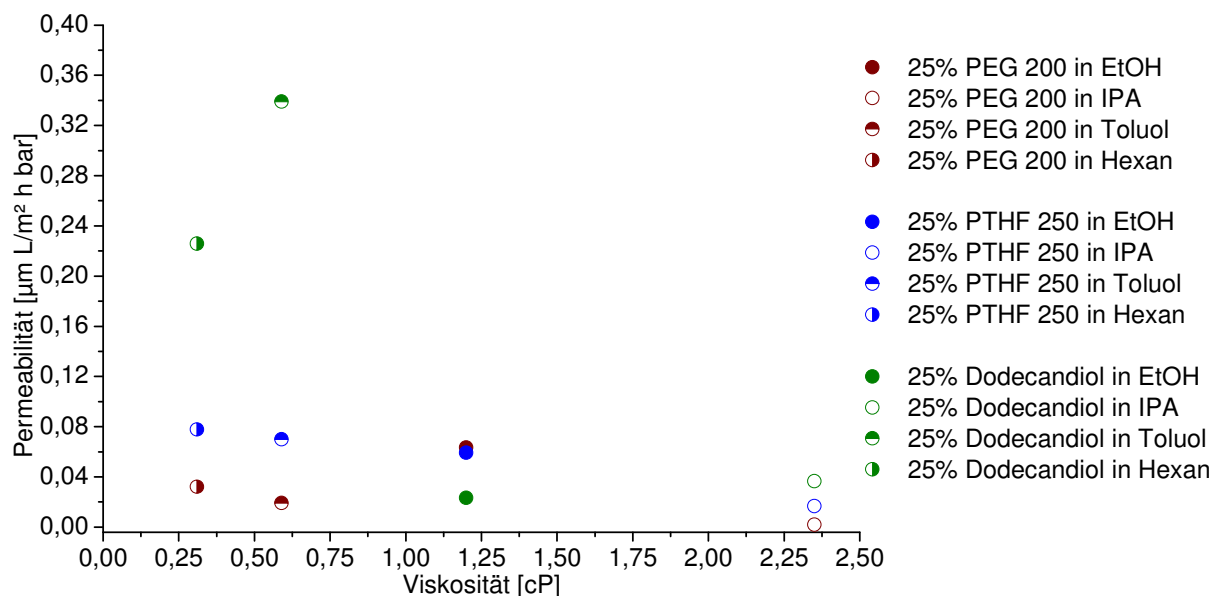


Abbildung 83: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Viskosität der Lösungsmittel.

In Abbildung 84 wurde die gemessene Permeabilität mit der Viskosität des Lösungsmittels multipliziert und diese Größe – im Folgenden als normierte Permeabilität be-

zeichnet – gegen die Oberflächenspannung aufgetragen um kombinierte Einflussgrößen zu erkennen. Tendenziell ist zwar mit steigender Oberflächenspannung für die Lösungsmittel Toluol, 2-Propanol und Hexan eine Zunahme der normierten Permeabilität zu verzeichnen. Jedoch stimmt diese Korrelation nicht für Ethanol.

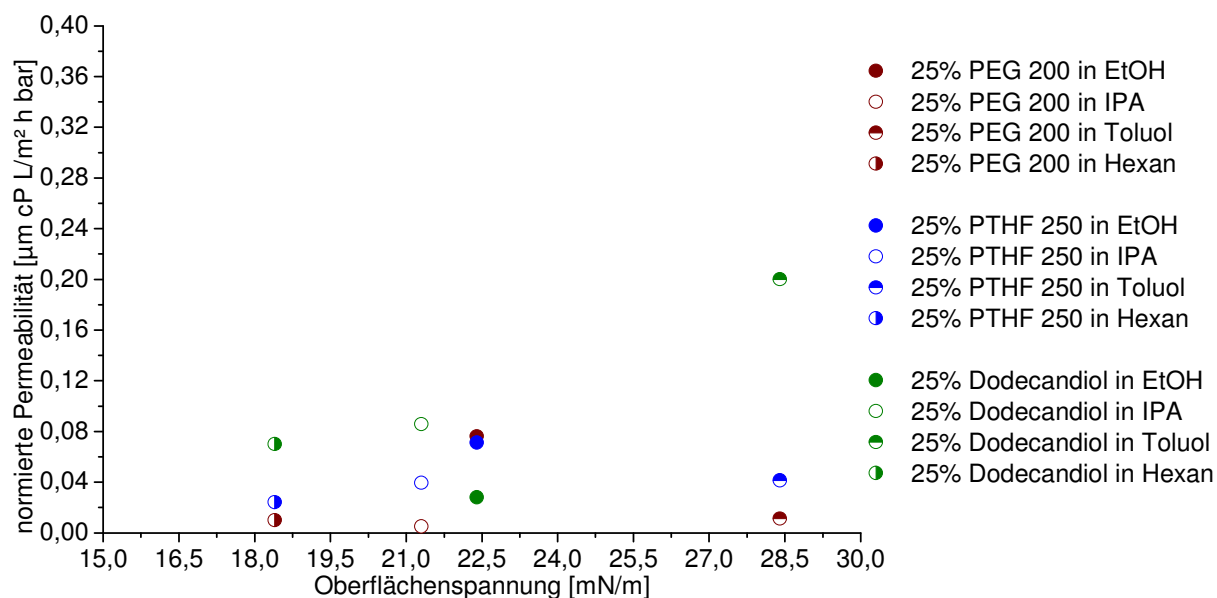


Abbildung 84: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Oberflächenspannung von Lösungsmittel.

Auch die Korrelation der normierten Permeabilität mit den molaren Volumina der Lösungsmittel in Abbildung 85 zeigt keinen klaren Trend und lässt somit die Annahme zu, dass das molare Volumen des Lösungsmittels nicht mit dem Stofftransport von Lösungsmitteln durch Polyurethanmembranen in Verbindung gebracht werden kann.

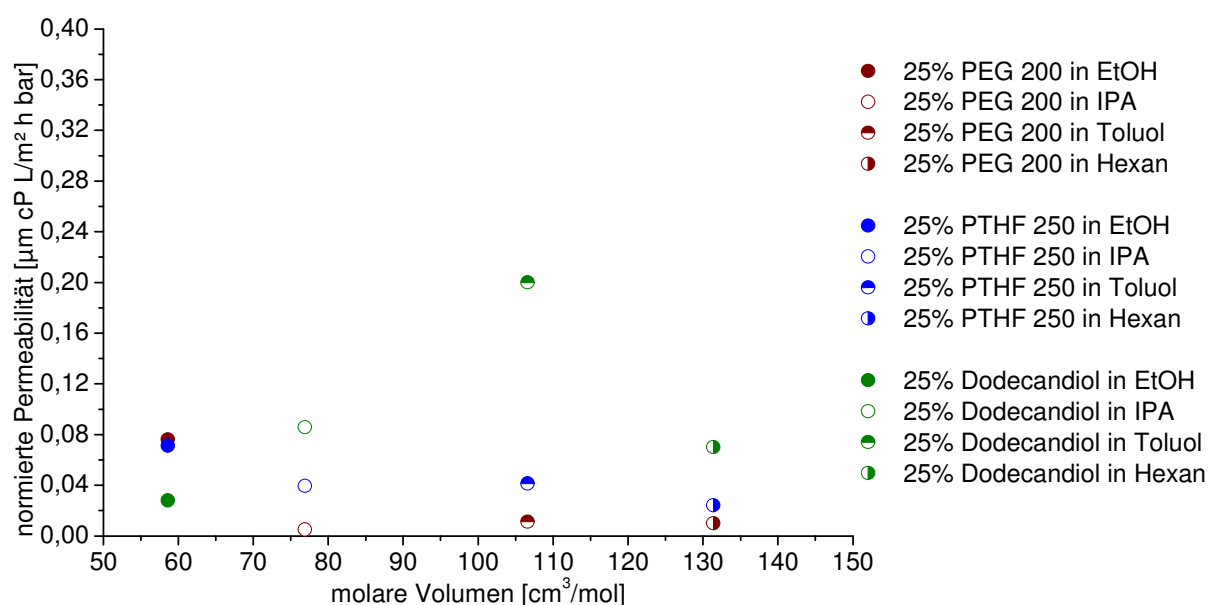


Abbildung 85: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit dem molaren Volumen des jeweiligen Lösungsmittels.

Die Löslichkeit ist ein Einflussfaktor, der im Lösungs-Diffusions-Modell Wertung findet (siehe Kapitel 2.1.2). Eine Möglichkeit ist die Betrachtung der summarischen Löslichkeitsparameter nach Hansen bzw. der Parameterabstände des Polymers zum Lösungsmittel. Aufgrund der zuvor erfolgreich eingeführten Größe der normierten Permeabilität wird diese mit den Abständen der Hansenparameter der Lösungsmittel zum Polymer korreliert. Die Korrelation zeigt leider keinen signifikanten Zusammenhang.

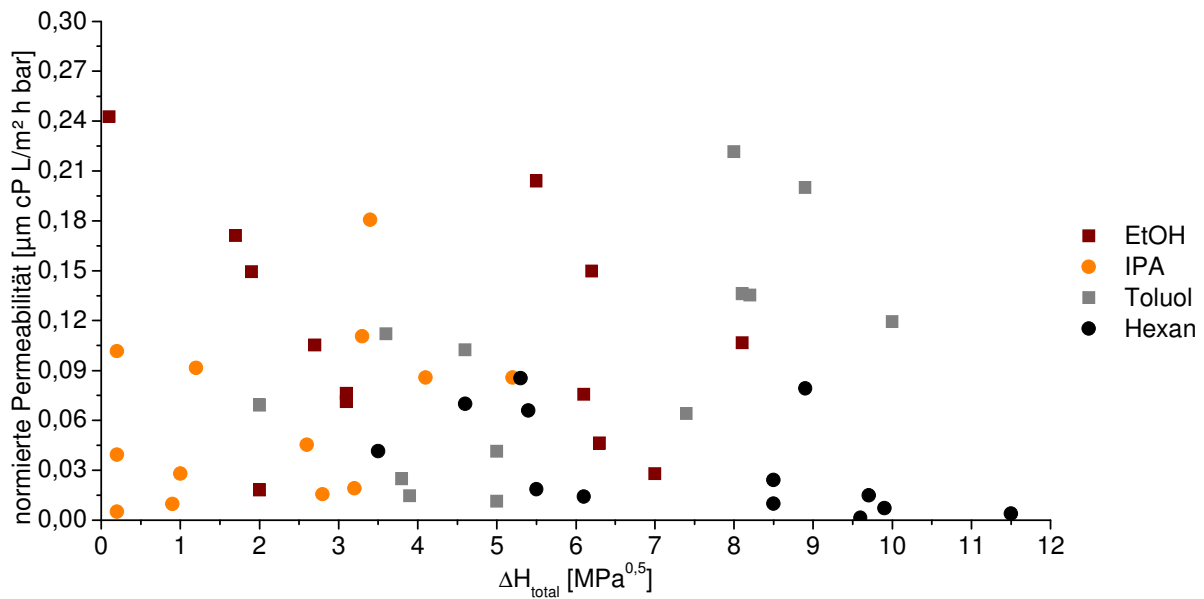


Abbildung 86: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit den Abständen der Hansenparameter der Lösungsmittel zum Polymer.

In Abbildung 87 sind die Abstände der Löslichkeitsparameter im Hansenraum dargestellt und zeigen eine Abhängigkeit der Löslichkeitsabstände mit der viskositätsnormierten Permeabilität. Für Ethanol, Toluol und Hexan ist ein gewisser Trend erkennbar, was mit den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der Polymere zusammenhängt. Hierbei gilt es zu berücksichtigen, dass die Hansenparameter der Polymere durch die Berechnungsmethode nicht sehr genau sind und eine intensivere Studie der Parameter nötig ist. Zudem wurden die Löslichkeitsparameter durch alle Quelldaten bestimmt und der Fluss bezieht sich nur auf ein Lösungsmittel.

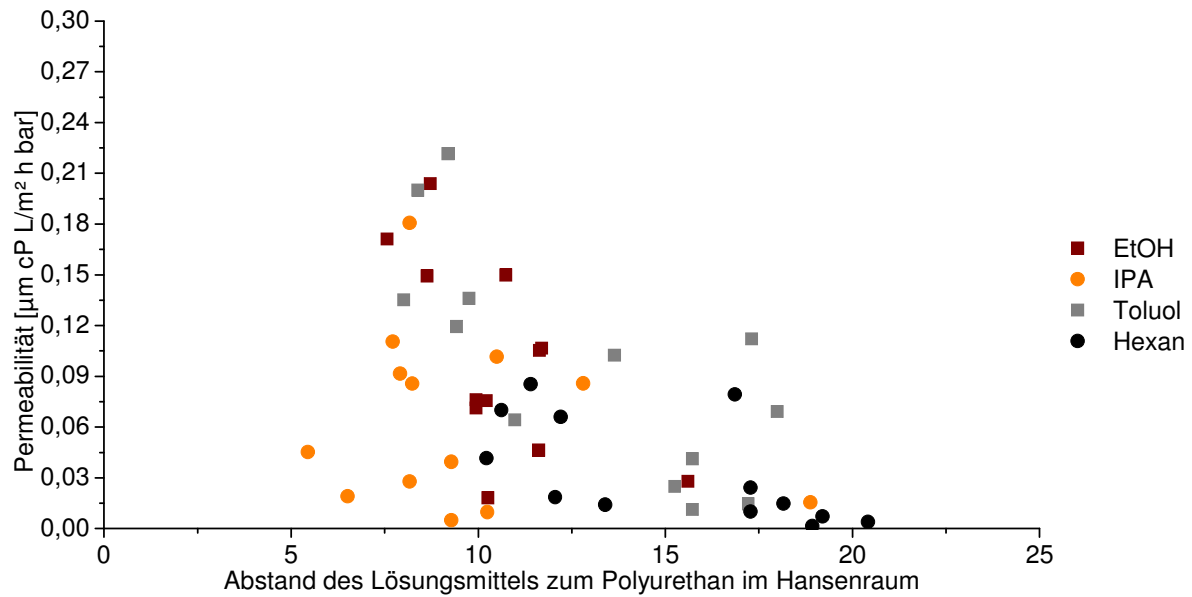


Abbildung 87: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit den Abständen der Hansenparameter im Hansenraum vom Polymer zum Lösungsmittel.

Die volumetrischen Quellungen in den jeweiligen Lösungsmitteln sind deutlich genauer und sollten daher für eine Korrelation mit der viskositätsnormierten Permeabilität geeignet sein. In Abbildung 88 ist trotz einer gewissen Streuung eine Zunahme der normierten Permeabilität bei steigender volumetrischer Quellung zu erkennen. Die Quellung scheint somit allgemein die Permeabilität zu beeinflussen und damit ein Haupteinfluss zu sein. Vankelecom beschrieb dieses Verhalten bereits für Membranen aus PI, PDMS und PDMS Membranen modifiziert mit Zeolith^[122]. Dieses Verhalten ist zunächst plausibel, da eine größere Quellung ein größeres freies Volumen bedingt. Infolgedessen ist der Lösungsmitteltransport schneller und somit die Permeabilität höher (siehe Transportmodelle Kapitel 2.1.2).

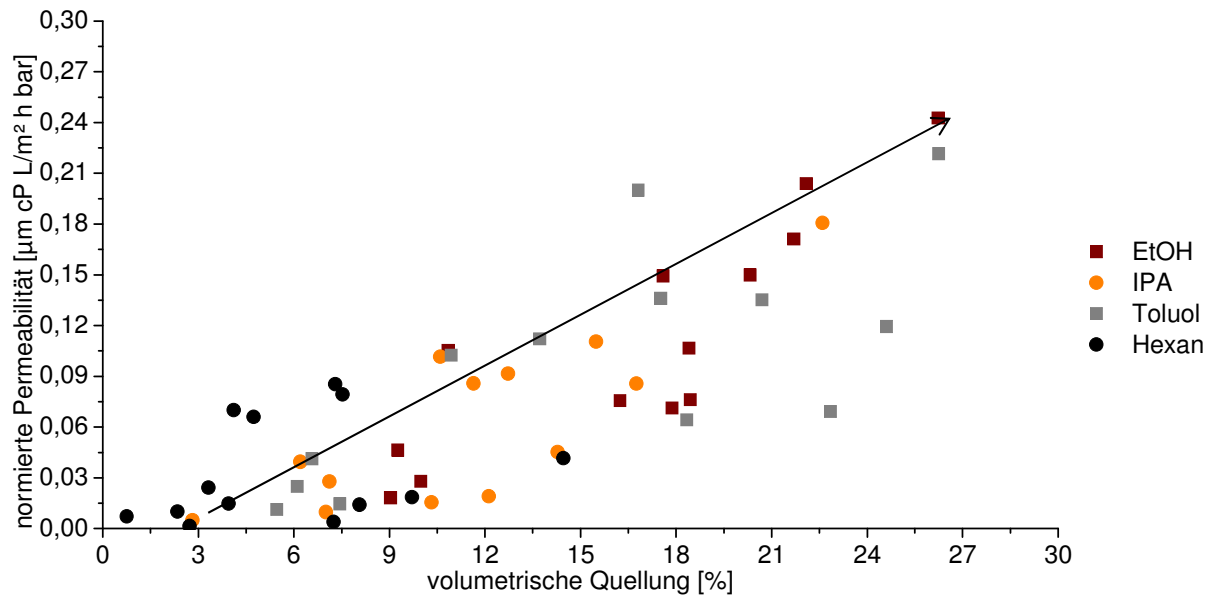


Abbildung 88: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit der volumetrischen Quellung der Polymere.

Jedoch ist diese Korrelation nicht streng linear. Es sollte nicht vergessen werden, dass weitere Parameter, wie Kristallinität oder Elastizität, einen Einfluss auf die Permeabilität bzw. die druckgetriebenen Prozesse haben müssen. Bei den zuvor bestimmten volumetrischen Quellungen wurde nicht auf die Dichte der Polymere eingegangen, da der Dichteunterschied bei vielen organischen Polymeren in erster Näherung vernachlässigbar ist. Schlussendlich lässt sich die Quellung gut mit der normierten Permeabilität korrelieren und wurde als ein Hauptfaktor neben der Viskosität für den Transportmechanismus identifiziert.

5.4.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Membranen auf die Permeabilität

Während zuvor diverse physikalische Parameter und deren Einfluss auf die Permeabilität untersucht bzw. diskutiert wurden, soll nun eine weitere genauere Analyse der chemischen Zusammensetzung der Kompositmembranen und deren möglicher Einfluss erörtert werden. Hierzu wurden die folgenden Variationen detaillierter betrachtet:

- Molmasse der Polyole
- Verschiedene Monomere
- Triole
- Kurzkettigen Diole
- Aliphatischen Isocyanate

5.4.2.1 Einfluss von variierten Polyolgrößen in Membranen auf die Permeabilität

Die Permeabilitäten der Polyurethanmembranen wurden sowohl mittels kontinuierlicher Filtration als auch mit einer „Dead-End“-Filtration vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 89 graphisch dargestellt und können mit Hilfe der volumetrischen Quellungen diskutiert und erklärt werden. Die normierten Permeabilitäten nehmen mit größer werdender Quellung zu, wie in der Theorie bereits beschrieben und wie auch andere Nanofiltrationsmembranen zeigen^[122]. Der Vernetzungsgrad beeinflusst die Quellung und hat somit eine Auswirkung auf die Permeabilität, die dadurch gezielter eingestellt werden kann. Der Trend ist fast linear, wobei kleine Fehler in der Quellung und in der Bestimmung der Dicke der selektiven Trennschicht in der Membran nicht ausgeschlossen werden können, da die Vermessung mehrerer Ausschnitte durch REM leider nicht den gesamten Membranbereich repräsentierte. Zudem konnten aus apparativen Gründen die Permeabilitäten in einem „Dead-End“-Filtrationssetup nicht unter den gleichen Druckbedingungen wie in der kontinuierlichen Filtration vermessen bzw. kompaktiert werden. Auch konnten die Filtrationen in der „Dead-End“-Filtrationsanlage nicht über einen längeren Zeitraum vermessen werden. Die Permeabilitäten in der kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage waren im Vergleich zu denen in der „Dead-End“-Filtrationsanlage niedriger. Mit zunehmender volumetrischer Quellung nimmt auch die normierte Permeabilität zu. Der Vernetzungsgrad hat somit ei-

nen Einfluss auf die Permeabilität und die Permeabilität kann dadurch gezielter eingestellt werden.

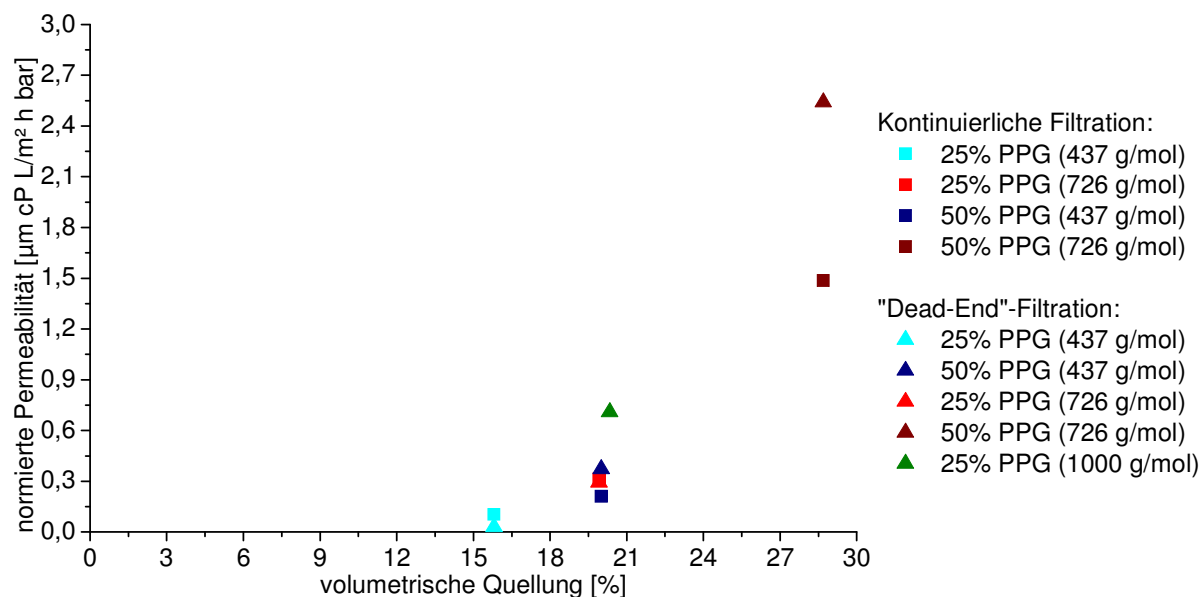


Abbildung 89: Normierte Permeabilität von Polyurethanmembranen, die in der „Dead-End“-Filtrationsanlage mit Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol bei RT und 12 bar (mit dem Symbol ◆ gekennzeichnet) und in der Nanofiltrationsanlage mit Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden (mit dem Symbol ■ gekennzeichnet), korreliert mit der volumetrischen Quellung der Polyurethanfilme auf Basis von verschieden großen Polyolen in Ethanol.

5.4.2.2 Einfluss von variierten Monomeren in Membranen auf die Permeabilität

Um Zusammenhänge der einzelnen normierten Permeabilitäten zwischen den unterschiedlichen Polyurethanfilmen mit variierten Monomeren zu verstehen, werden sie mit den Quellungsdaten der Polymerfilme korreliert (siehe Abbildung 90). Die Korrelation für die Permeabilitäten in Ethanol zeigt einen Anstieg der normierten Permeabilität mit zunehmender Quellung, wie dies in der Literatur beschrieben wird^[122]. Einzelne Abweichungen von diesem Trend können damit zusammenhängen, dass zum Beispiel das Polyurethan auf Basis von PEG 400 sehr viel elastischer ist als andere Polyurethane und die Permeabilität unter Einfluss des Druckes deutlich abnimmt (siehe Kapitel 5.2). Die normierten Permeabilitäten in 2-Propanol korreliert mit den volumetrischen Quellungen zeigen auch einen ansteigenden Trend. Wie bei den Messungen in Ethanol ist die Permeabilität von der Membran mit PEG 400 geringer. Eine Begründung kann das elastische Verhalten und der geringe kristalline Anteil im Polymer sein, wodurch die Permeabilität unter hohen Drücken geringer und eine Kompaktierung sich stärker auswirkt (siehe Kapitel 5.2)^[122]. Auch die Vermessungen

in Toluol lassen einen gewissen Trend erkennen. Die Permeabilität steigt mit zunehmender Quellung und beeinflusst somit den Massentransport durch die Membran. Hier folgt die Komposition mit 25% PEG 400 nicht dem Trend (siehe Kapitel 5.2)^[122]. Für das Lösungsmittel Hexan lassen sich die Transportphänomene anhand der volumetrischen Quellung ohne Ausnahme erklären. Es besteht lediglich kein klarer linearer Zusammenhang, jedoch können diese in der Kristallinität oder in Messfehlern von Quellung und Permeabilität begründet sein. Hierbei können die Quellungen, Schichtdicken der selektiven Polyurethanschicht der Membranen und die Flüsse Fehler beinhalten, die die Korrelation nicht unbedingt linear erscheinen lassen. Trotzdem zeigen die Korrelationen, dass die Haupttransportparameter die Viskosität und die Quellung, wie in der Literatur^[97] beschrieben, ist.

Bei der Betrachtung der normierten Permeabilitäten in Relation zu den volumetrischen Quellungen für die Kompositmembran 25% PPG 1000 ist ein fast linearer Trend erkennbar. Die Flussdaten von Hexan beruhen nicht auf den exakt gleichen Messbedingungen (vgl. Kapitel 5.4.2.1), trotzdem liegen sie im Trend. Ähnlich verhalten sich die Korrelationen für die Membran mit 25% PEG 400 deren Verlauf nicht exakt linear ist. Bei beiden Membranen sind erwartungsgemäß (wegen der höheren Quellung) die normierten Permeabilitäten in Ethanol am größten, gefolgt von Toluol, 2-Propanol und Hexan. Allgemein sind die Werte jedoch nicht sehr hoch, da wahrscheinlich die elastischen Eigenschaften und das Verhalten unter Druck diese Permeabilitäten verursachen. Für die Membran mit 25% HDI liegen die normierten Permeabilitäten in den verschiedenen Lösungen wie auch deren volumetrischen Quellungen nah aneinander. Durch den Einsatz von HDI wird anstelle von dem aromatischen PMDI ein aliphatisches Isocyanat verwendet. Die Quellungen durch die Lösungsmittel Ethanol, Toluol und 2-Propanol sind vergleichbar und auch die normierten Permeabilitäten der Kompositmembran in diesen Lösungsmitteln sind dementsprechend nahezu identisch. Durch die Verwendung von Pyrogallol anstelle von Glycerin wird der aromatische Charakter des Polymers erhöht und somit auch theoretisch die Kristallinität. Die normierte Permeabilität korreliert nahezu linear mit der volumetrischen Quellung.

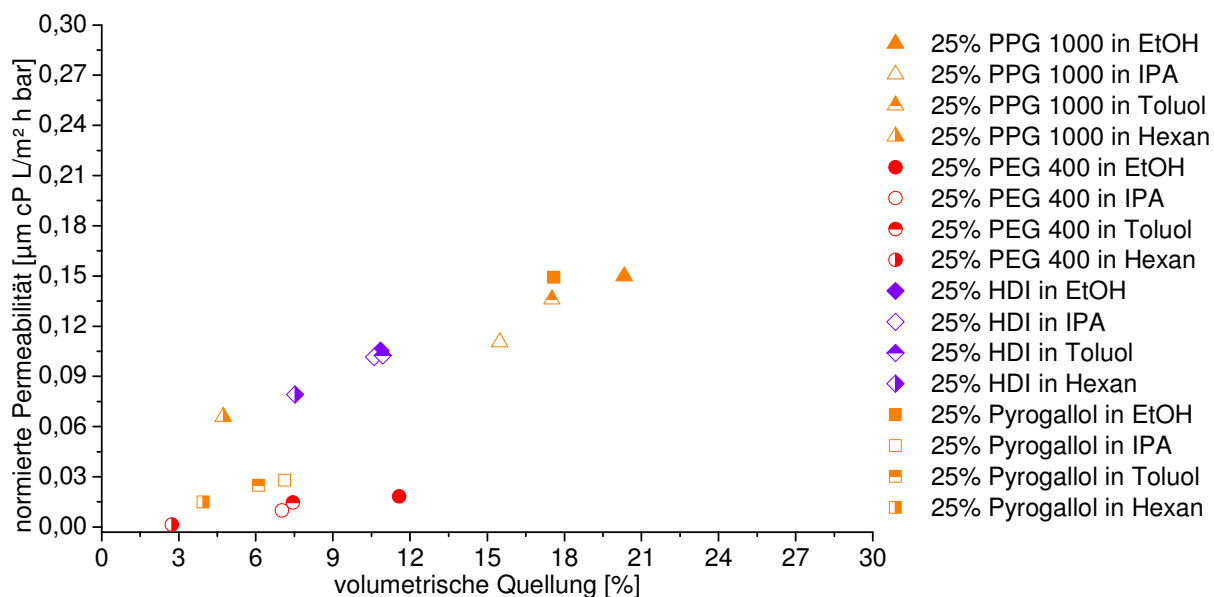


Abbildung 90: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellsdaten der Kompositionen mit variierten Monomeren.

5.4.2.3 Einfluss von variierten Triolen in Membranen auf die Permeabilität

Wie im Kapitel 5.4.2.2 sind die normierten Permeabilitäten in Ethanol scheinbar linear abhängig von der volumetrischen Quellung. Die normierte Permeabilität von Ethanol und auch die volumetrische Quellung von PEG Triol sind dabei im Vergleich zu den anderen Membranen am größten. Beides nimmt von den mehr unpolaren Kompositionen zu den mehr polaren zu. Die normierten Permeabilitäten von 2-Propanol durch die untersuchten Membranen zeigen ebenfalls einen stetigen linearen Anstieg. Der wesentliche Unterschied zu den Filtrationen von Ethanol ist, dass nun 25% PCL Triol die höchsten Werte aufweist. Bei Ethanol zeigt diese Membran aufgrund der niedrigen volumetrischen Quellung die geringsten Werte auf. In Toluol sind die normierten Permeabilitäten der Membranen mit der Kompositionen 25% PPG 1000 und 25% PCL Triol am größten. Die Korrelation mit der volumetrischen Quellung ist zwar möglich, jedoch zeigt sie keinen klaren linearen Verlauf, welches wieder an den Kompaktierungseffekten liegen kann. Für das Lösungsmittel Hexan ist die Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung fast linear steigend. Hierbei zeigt die Membran auf Basis von Polyurethan mit dem Polyester (PCL Triol) die größte normierte Permeabilität, die somit vom polaren zum unpolaren Polyurethan zunimmt.

Ein Vergleich der Daten der Kompositmembranen 25% PEG Triol und 25% PPG 1000 in verschiedenen Lösungsmitteln ergab, dass ein eindeutiger linearer Trend zwischen der normierten Permeabilität und der volumetrischen Quellung vorhanden ist. Dies gilt zudem für die Membran mit der Komposition 25% PCL Triol, wobei wieder Hexan die Ausnahme ist. In diesem Zusammenhang sei aber nochmals darauf verwiesen, dass aus den bereits genannten Gründen Hexan bei 12 bar statt bei 23 bar vermessen wurde und somit tendenziell eine zu hohe Permeabilität infolge geringer Kompaktierung zeigte.

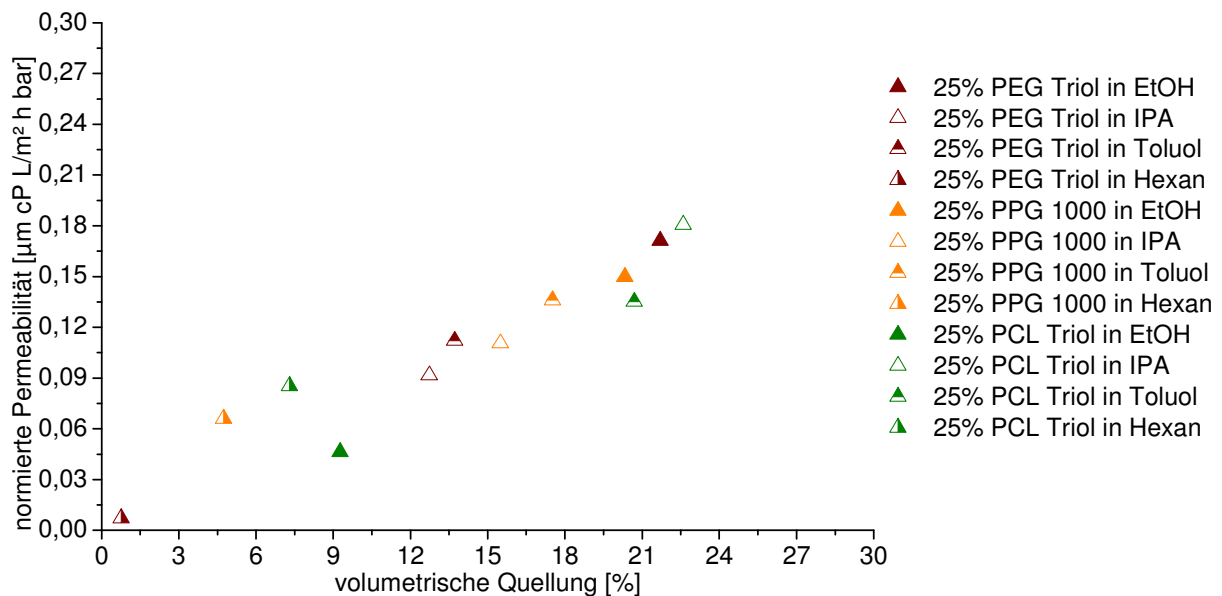


Abbildung 91: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit Triolen.

5.4.2.4 Einfluss von variierten Diolen in Membranen auf die Permeabilität

Die dritte Gruppe der untersuchten Membranen in dieser Arbeit beinhaltet kurzkettige Diolen, aus denen drei unterschiedliche Nanofiltrationsmembranen hergestellt und vermessen wurden. In der Abbildung 92 wurde die normierte Permeabilität gegen die volumetrische Quellung der Lösungsmittel aufgetragen. Wie zuvor lassen sich die linearen Abhängigkeiten der normierten Permeabilität für die Lösungsmittel Ethanol, 2-Propanol, Toluol und Hexan von der volumetrischen Quellung erkennen. Die normierte Permeabilität für Ethanol ist somit mit steigendem Anteil der polareren Gruppen im Polymer höher und begünstigt den Fluss durch die Membran. Der gleiche Trend bezüglich der Quellung tritt auch für das unpolarere 2-Propanol auf. Mit wachsender Quellung steigt linear die normierte Permeabilität für 2-Propanol von der

Komposition mit PEG 200 zu der Komposition mit Dodecandiol an. Die Werte sind im Vergleich zum Ethanol geringer, was sich auch in den Permeabilitäten widerspiegelt. Außerdem tauscht die Kompositmembran 25% PEG 200 den Platz mit der Membran 25% Dodecandiol gegenüber den Messungen in Ethanol. Im Fall von Toluol besitzt das unpolare Polymer mit Dodecandiol dabei die höchste Quellung und Permeabilität. Somit nehmen diese Eigenschaften auch hier vom unpolaren zum polaren Polymer ab. Dieses Verhalten ist mit dem größer werdenden Anteil an polaren Gruppen im Polymer begründet, wobei der Trend nicht absolut linear ist. In Hexan steigt die normierte Permeabilität mit der volumetrischen Quellung auch fast linear an. Die Permeabilitäten sind sehr gering im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln, was sich auch anhand der Quellungsdaten ableiten lässt.

Im Falle der Membran mit dem Polyurethan aus PEG 200 wird gemäß Abbildung 92 deutlich, dass die Quellung und Viskosität einen Hauptanteil an den Transportprozessen ausmacht. Die Abweichung von Hexan liegt vermutlich an dem geringeren Druck der Messung, welche den Fluss durch weniger Kompaktierung erhöht. Die Polyurethanmembran aus PTHF 250 zeigt auch eine steigende normierte Permeabilität mit steigender volumetrischer Quellung, wobei die Permeabilität von Hexan diesmal auch in diesen Trend passt. Auch bei der Membran mit dem Polymer basierend auf Dodecandiol ist derselbe Trend wie zuvor mit Ausnahme von Hexan zu erkennen. Im Vergleich mit allen Membranen zeigt sich, dass die Quellung und die Viskosität die Hauptfaktoren für den Stofftransport in der Membran sind.

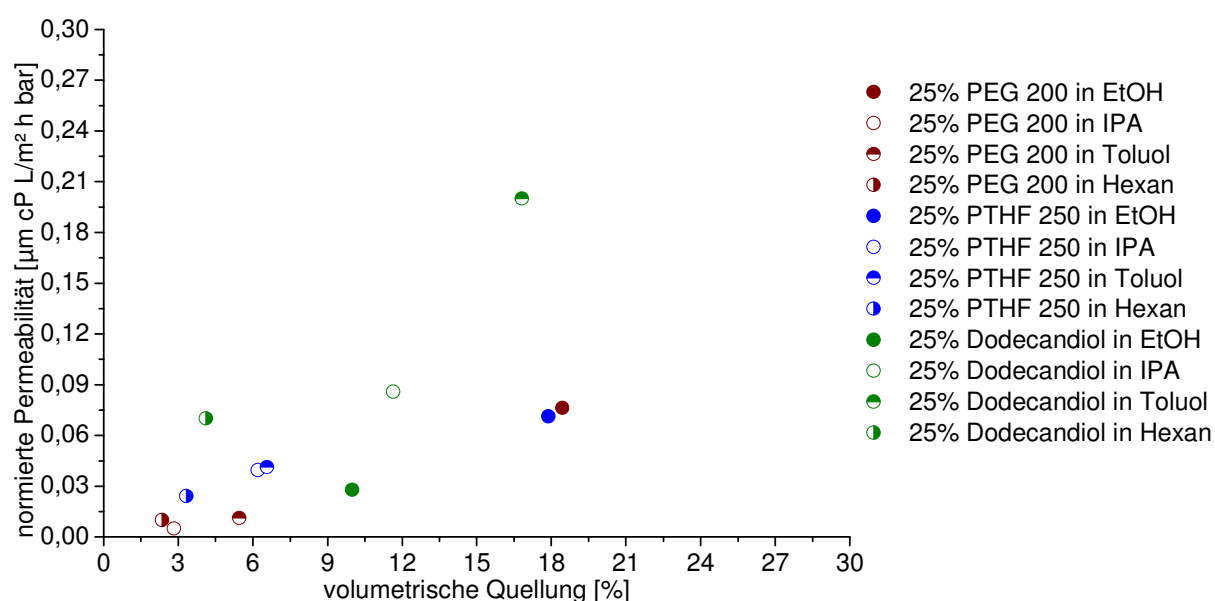


Abbildung 92: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit Diolen.

5.4.2.5 Einfluss von aliphatischen Isocyanaten in Membranen auf Permeabilität

Vier unterschiedliche Membranen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Die Messergebnisse der normierten Permeabilität und der volumetrischen Quellung wurden in Abbildung 93 gegeneinander aufgetragen. Während im Fall Ethanol wieder die lineare Abhängigkeit zwischen der normierten Permeabilitäten und der Quellung gefunden wurde, ist für 2-Propanol der Anstieg exponentiell. Die Membranen auf Basis der Kompositionen mit Glycerin zeigen eine größere Quellung als bei Verwendung von TMP als Polyol. Die Abnahme des polaren Charakters des Lösungsmittels von Ethanol zu 2-Propanol genügt um den Einfluss der polaren Polyurethane stark zurück zu drängen bzw. umzukehren. Folglich ist die normierte Permeabilität der unpolaren Polyurethane mit Desmodur N3600 stets höher als mit Bayhydur 304. Im noch unpolareren Toluol sind die normierten Permeabilitäten der aliphatischen Kompositionen größer als die der polaren Kompositionen und steigen mit Zunahme der volumetrischen Quellung an. Der Trend ist wie schon zuvor nicht linear. Ein Grund kann die elastische Eigenschaft des Polymers sein und das daraus folgende Druckverhalten. Auch im Falle von Hexan wurde eine lineare Korrelation gefunden. Wie bei Toluol haben die aliphatischen Kompositionen eine größere normierte Permeabilität für Hexan als die polareren Kompositionen.

Interessant ist der Vergleich der normierten Permeabilitäten für die vier vermessenen Lösungsmittel im Falle der Membran mit der Komposition „Desmodur N3600 + TMP“. Die Korrelation mit den volumetrischen Quellungen der Lösungsmittel zeigt ein lineares Verhalten mit Ausnahme von Hexan. Die Membran auf Basis von „Bayhydur 304 + TMP“ zeigt eine ungefähr lineare Korrelation der normierten Permeabilitäten mit der Quellung, wobei der Wert im Falle von Ethanol am größten ist. Die Komposition „Desmodur N3600 + TMP“ zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Komposition „Desmodur N3600 + Glycerin“. Die Quellung und normierte Permeabilität in Toluol sind am größten; gefolgt von Ethanol. Wie bei der Membran „Bayhydur 304 + TMP“ zeigt die Membran „Bayhydur 304 + Glycerin“ die gleiche exponentielle Abhängigkeit von der volumetrischen Quellung. Hier ist die normierten Permeabilität und volumetrischen Quellung in Ethanol am größten und Toluol etwas niedriger. Das Transporthybridmodell kann zwischen dem Poren-Fluss-Modell und dem Lösungs-Diffusions-Modell liegen. Somit wird die Permeabilität in den Polyurethanen hauptsächlich durch

die Viskosität und die Quellung beeinflusst. Das nicht lineare Verhalten kann in manchen Fällen an der Kristallinität bzw. Steifigkeit des Polymers liegen und dessen resultierenden Verhalten unter Druck. Diese Optimierungsversuche würden wahrscheinlich den Mechanismus des Stofftransports näher erläutern, was den Rahmen dieser Arbeit jedoch überschreiten würde.

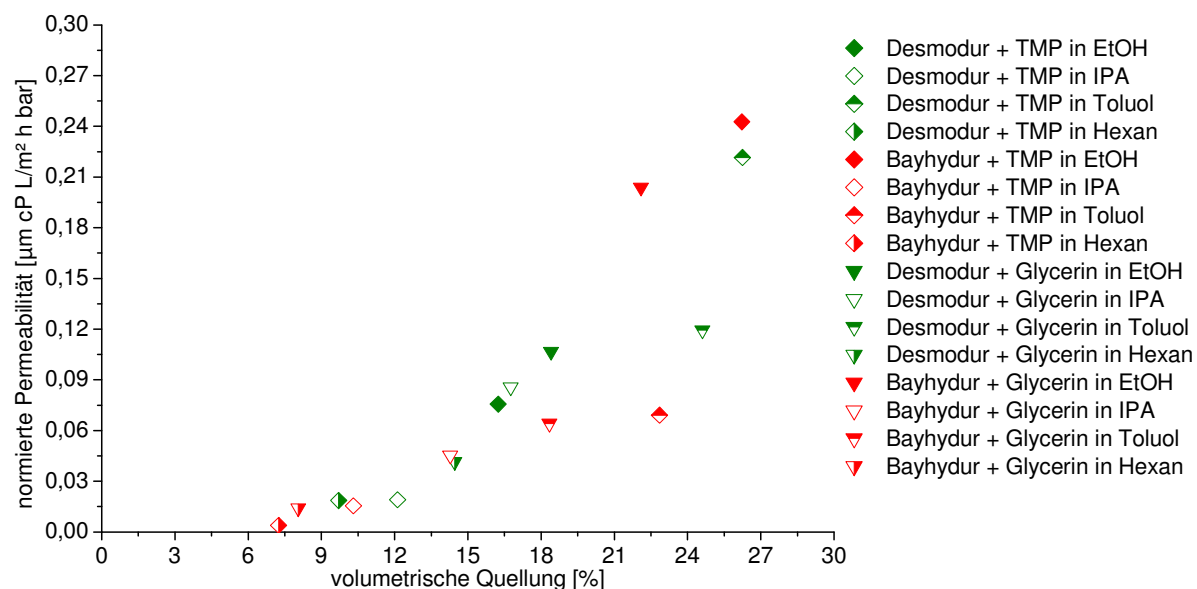


Abbildung 93: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit aliphatischen Isocyanaten.

5.4.3 Einfluss der jeweiligen Lösungsmittel auf die Permeabilitäten von NF-Membranen

Wie zuvor beschrieben, beeinflusst die Quellung allgemein die normierte Permeabilität. Es kann jedoch angenommen werden, dass die volumetrische Quellung durch die Lösungsmittel und die chemische Zusammensetzung der Polymere sowie deren Herstellbedingungen unterschiedlich beeinflusst wird. Vankelecom beschreibt dieses Verhalten für Membranen aus PI, PDMS und PDMS Membranen modifiziert mit Zeolith^[122]. Dies ist im ersten Moment auch plausibel, da eine größere Quellung ein größeres freies Volumen im Polymer bedingt. Infolgedessen ist der Lösungsmitteltransport schneller und somit die Permeabilität höher (siehe Transportmodelle Kapitel 2.1.2). Jedoch können auch andere Parameter, wie Kristallinität oder Elastizität, einen Einfluss auf die Permeabilität bzw. die druckgetriebenen Prozesse nehmen (siehe Kapitel 5.2). Aufgrund unterschiedlicher Struktureigenschaften der Polymere sind eher Variationsreihen, die eine ähnliche Struktur aufweisen, miteinander vergleichbar.

Ein interessanter Punkt ist nun, inwieweit ein polares Lösungsmittel wie Ethanol durch die Quelleigenschaften unterschiedliche Permeabilitäten bei den untersuchten Membranen hervorrufen kann. In Abbildung 94 wurden die normierten Permeabilitäten als Funktion der volumetrischen Quellung aufgetragen. Mit zunehmender Quellung steigt die normierte Permeabilität mit der volumetrischen Quellung an.

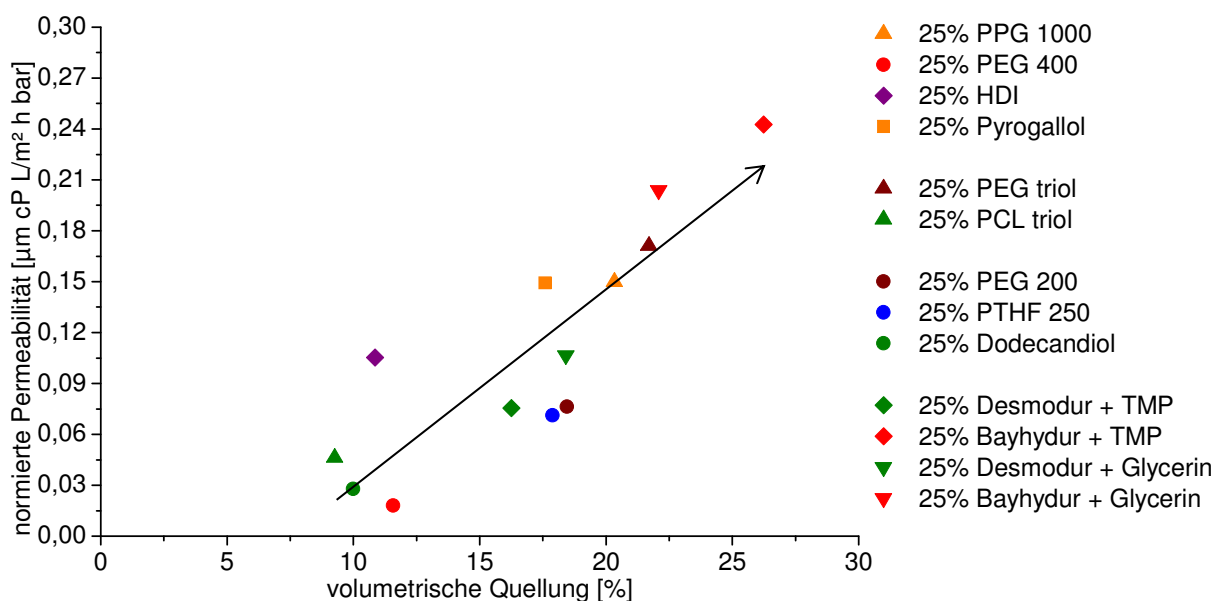


Abbildung 94: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Ethanol.

Das Verhalten der Membranen in 2-Propanol ist vergleichbar mit der Korrelation in Ethanol. In Abbildung 95 ist die Korrelation dargestellt. Die normierte Permeabilität nimmt mit steigender volumetrischer Quellung zu. Somit scheint auch hier der Haupteinfluss auf die Permeabilität die volumetrische Quellung zu sein. Jedoch sind die Quellungen generell niedriger als in Ethanol.

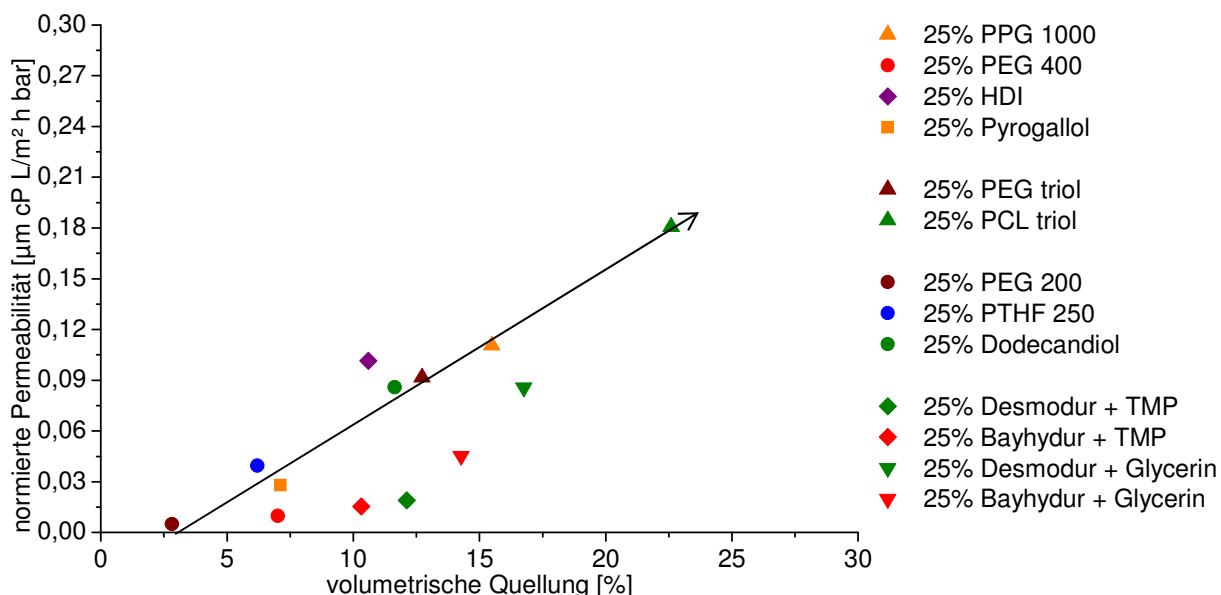


Abbildung 95: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in 2-Propanol.

In Toluol (siehe Abbildung 96) lässt sich prinzipiell eine Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung erahnen, jedoch ist hier die Streuung der Messergebnisse wesentlich größer als bei den Lösungsmitteln Ethanol und 2-Propanol. Vor allem die Membranen mit den elastischeren Polyurethanen mit PEG 400, Desmodur N3600 und Bayhydur 304 weichen deutlich vom eigentlichen Trend ab. Dieser Trend scheint mehr an den unterschiedlichen Grundstrukturen der Membranen zu liegen, wobei zwei Hauptgruppen zu unterscheiden sind: PDMI modifizierte Polyurethane und Polyurethane mit aliphatischen Isocyanaten. Die Membranen aus den Polyurethanen mit aliphatischen Isocyanaten weichen auch schon beim Lösungsmittel 2-Propanol vom Trend ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der Anteil an aromatischen Gruppen im Polymer, die für die Kristallinität des Polymers verantwortlich sind. Alle Polyurethane außer die Polymere mit den aliphatischen Isocyanaten besitzen einen molaren Anteil von 25 % bis 75 % an aromatischen Gruppen.

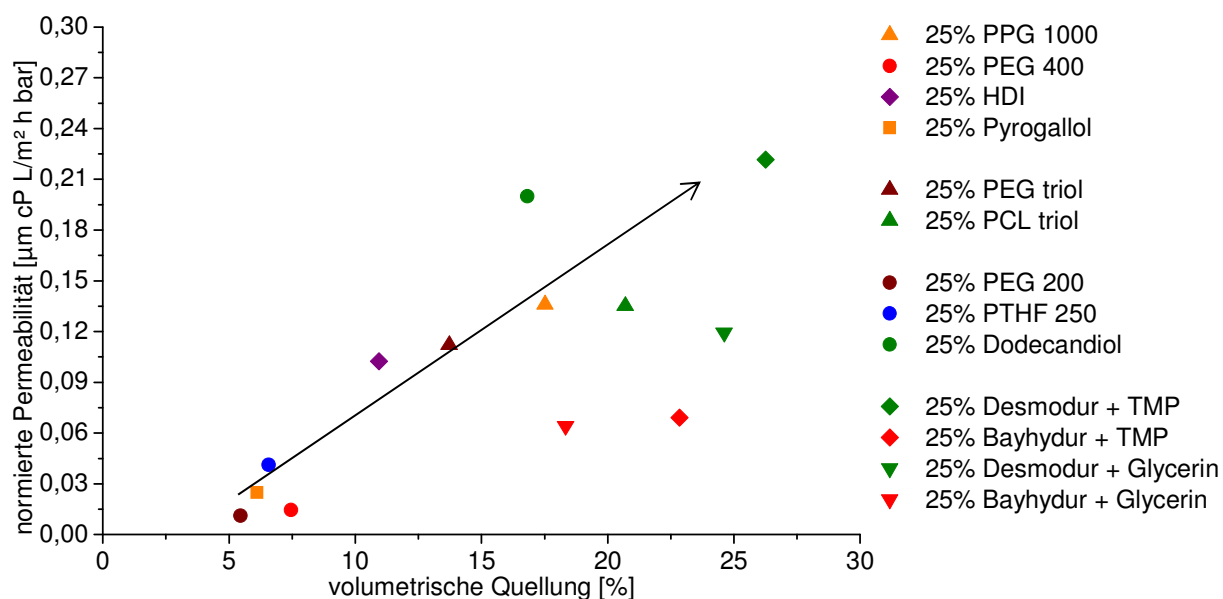


Abbildung 96: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Toluol.

Für das Lösungsmittel Hexan (siehe Abbildung 97) ist dieses Verhalten wie bei Toluol nochmal deutlich ausgeprägter. Die Permeabilitäten steigen mit zunehmender Quellung, jedoch ist die Streuung noch stärker. Die elastischen Polyurethane mit Bayhydur und Desmodur besitzen niedrigere Permeabilitäten als die Quellungen erwarten lassen würden.

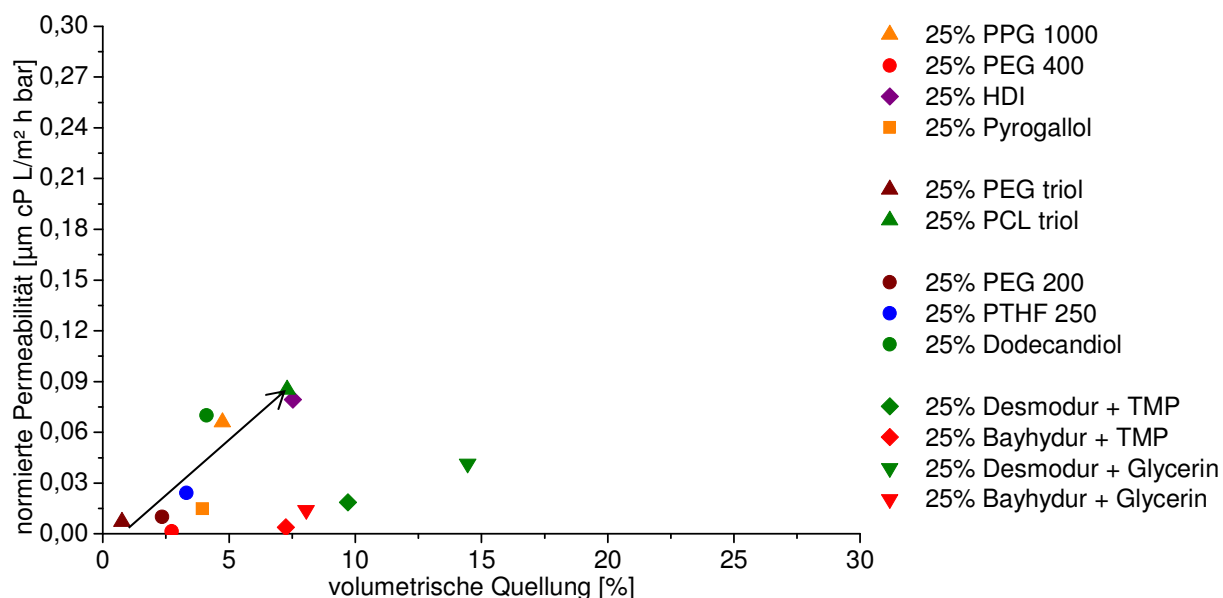


Abbildung 97: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Hexan.

5.4.4 Analyse der Rückhalte von Farbstoffen durch Polyurethan NF-Membranen

Der Rückhalt einer Membran ist wie in Kap. 2.1.2 erläutert nicht nur von der Quellung abhängig, sondern unterliegt noch weiteren Parametern, die einen Einfluss ausüben können. Der Einfluss der Quellung auf den Rückhalt liegt wie im Falle der Pervaporation in den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten Lösungsmittel und Farbstoff^[123]. Weitere Wechselwirkungen wie z. B. die Affinität zwischen Farbstoff, Polymer und Lösungsmittel spielen eine Rolle. Auf der Membranoberfläche kann eine Adsorption des Farbstoffes erfolgen und eine Desorption durch das Lösungsmittel, welches somit dem Sorptionsvorgang entgegen wirkt^[124]. Ein Lösungsmittel, das den Farbstoff schlechter löst und dieser besser auf der Membranoberfläche adsorbiert wird, kann zum Fouling der Membran beitragen und den Rückhalt mindern. Demgegenüber können Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Membran aber auch einen Antifoulingcharakter aufweisen, falls eine Adsorption nicht auftritt^[125]. In diesem Fall erhöht sich der Rückhalt, weil der Farbstoff schlechter durch das Polymer diffundieren kann. Wichtige Einflussgrößen sind die Größe und das molare Volumen des Farbstoffs^[8], da der Farbstoff durch das freie Volumen des Polymers diffundieren können muss. Der Diffusionskoeffizient ist bei den größeren Molekülen somit geringer^[8]. Trotzdem hat die Viskosität des Lösungsmittels zusätzlich einen Einfluss auf den Fluss des Farbstoffmoleküls. Ein weiterer Faktor ist die Kristallinität der Polymere^[8] und deren druckabhängige Quellung. Der Druck kann die verschiedenen Polymerschichten unterschiedlich stark kompaktieren, wodurch der Rückhalt höher ist als die Quellung vermuten lässt^[122, 126]. Im Folgenden soll nun anhand der Quellung, der Löslichkeitsparameter und dem molaren Volumen der Farbstoffe der Rückhalt erläutert werden.

Die Quellung beeinflusst bekanntermaßen das freie Volumen der Membranen. Eine kleinere Quellung sollte eigentlich einen höheren Rückhalt ergeben. In Abbildung 98 ist zunächst eine Korrelation der Rückhaltewerte mit der volumetrischen Quellung aller Polyurethanmembranen gezeigt. In dieser Korrelation ist kein Trend bezüglich der Quellung zu erkennen und kann somit nicht den Rückhalt erklären. Andere Parameter müssen daher eine Rolle spielen.

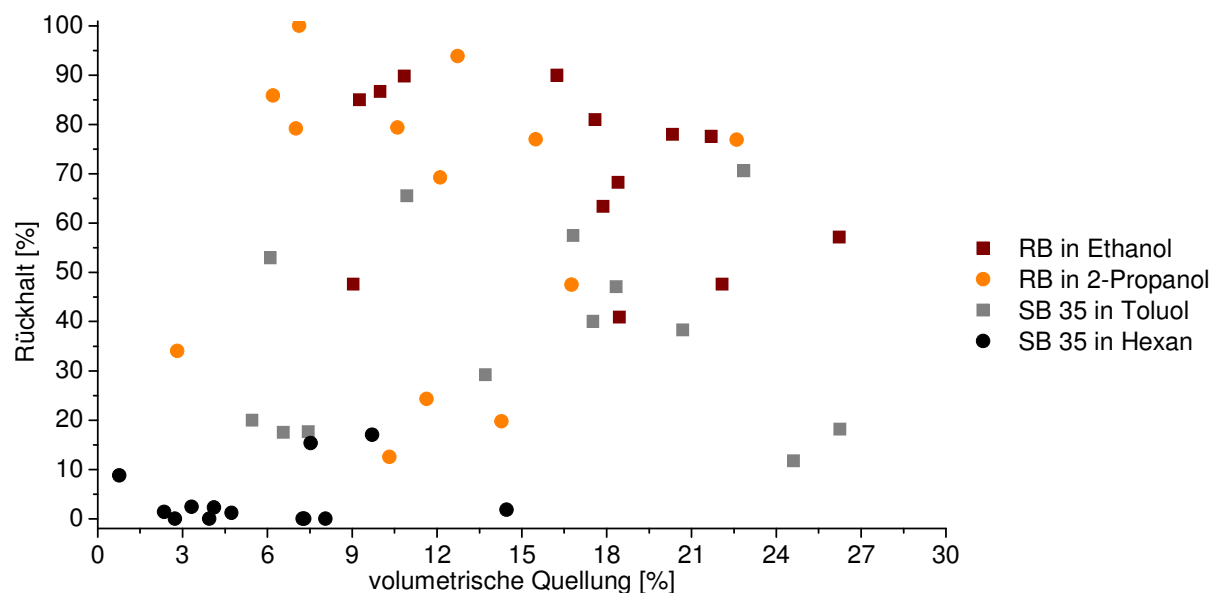


Abbildung 98: Korrelation der Rückhaltwerte mit der volumetrischen Quellung von Polyurethanmembran.

Eine weitere Korrelation des Rückhaltes ist mit den molaren Volumen des Farbstoffes und des Lösungsmittels möglich. Je größer das molare Volumen ist, desto langsamer diffundiert das Molekül durch das freie Volumen des Polymers. Durch den Quotienten aus den beiden molaren Volumen des Farbstoffes und des Lösungsmittels ($V_{m(\text{Farbstoff})}/V_{m(\text{Lösungsmittel})}$) kann eine Aussage über den Rückhalt getroffen werden. In Abbildung 99 sind die Rückhaltewerte gegen die Werte der volumetrischen Quellungen und dem Quotienten der molaren Volumina des Farbstoffs und des Lösungsmittels aufgetragen. Diese Korrelation zeigt keine Abhängigkeit des molaren Volumens.

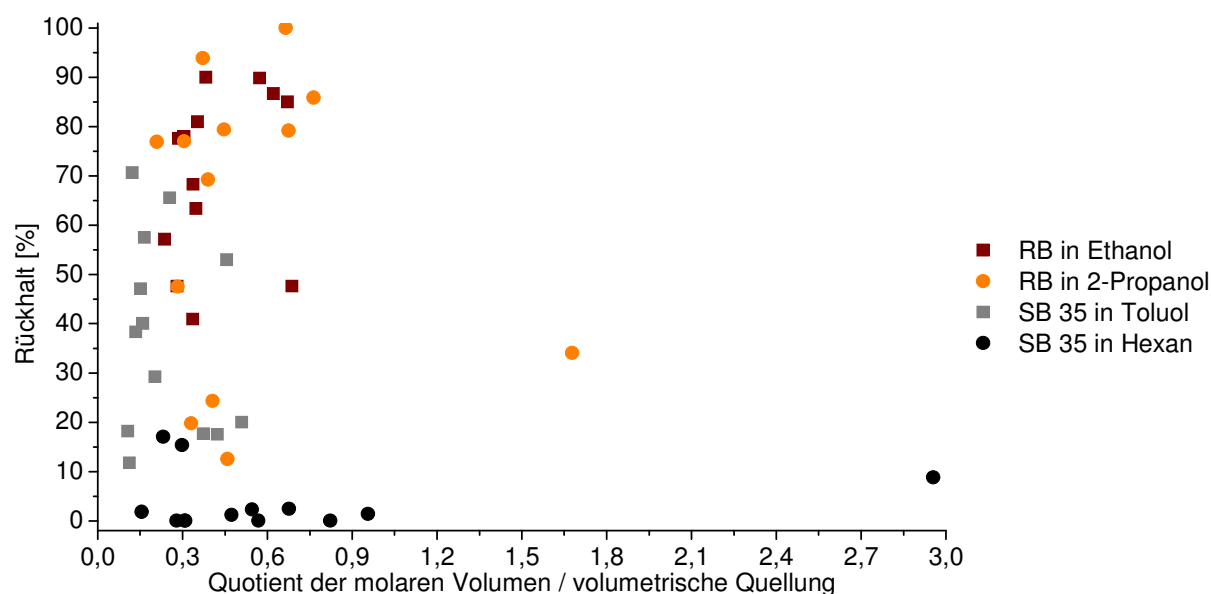


Abbildung 99: Korrelation der Rückhaltwerte mit dem molarem Volumenverhältnis vom Farbstoff und Lösungsmittel bzw. der volumetrischen Quellung von Polyurethanmembran.

Demzufolge müssen andere Einflussfaktoren mit dem Rückhalt korrelieren. Die Löslichkeit des Farbstoffes im Polymer wurde bis jetzt noch nicht berücksichtigt. Die Korrelation der Rückhalte der Farbstoffe mit den Abstände der Hansen-Löslichkeitsparameter der Polymeren zu dem der Farbstoffe in Abbildung 100 zeigt, dass die Abstände von Rose Bengal zu den Polymeren am größten ist und die Abstände von Solvent Blue 35 am geringsten. Somit ist Solvent Blue 35 besser löslich im Polymer. Aus Abbildung 100 wird somit ersichtlich, warum in Systemen mit Rose Bengal die Rückhalte größer sind als in Systemen mit Solvent Blue 35; jedoch sind die Abstände der Hansen-Löslichkeitsparameter von den Polymeren zu den anderen Systemkomponenten noch etwas ungenau.

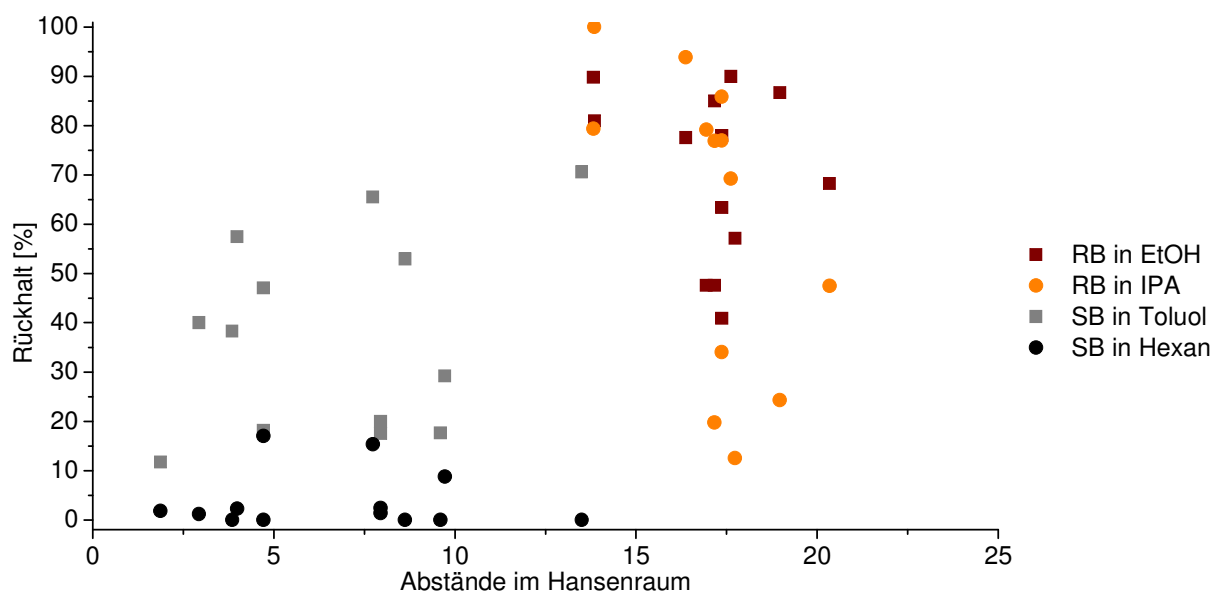


Abbildung 100: Abstände der summarischen Löslichkeitsparameter der Polymere zu denen der Farbstoffen und der Lösungsmitteln.

Für eine genauere Betrachtung der Einflussfaktoren auf den Rückhalt muss auch die Relationen des Lösungsmittels und des Farbstoffes zum Polyurethan berücksichtigt werden. Hierzu kann ein Quotient der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von Polymer zu den jeweiligen Komponenten gebildet werden, wobei im Zähler der Abstand des Farbstoffes und im Nenner der Abstand des Lösungsmittels steht. Je größer der Abstand des Farbstoffes zum Polymer ist, umso geringer ist die Konzentration des Farbstoffes im Polymer und umso größer ist der Rückhalt. Je kleiner der Abstand des Lösungsmittels zum Polymer ist, umso größer ist die Konzentration des Lösungsmittels im Polymer und umso größer ist der Rückhalt. Somit entspricht ein großer Wert einem hohem Rückhalt und ein kleiner Wert einem geringen Rückhalt. Zur Verdeutlichung dieser Wechselwirkungen sind in Abbildung 101 die Rück-

halte gegen den Quotient der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum aufgetragen. Hier zeichnet sich ein eindeutiger Trend vom System mit Hexan hin zu den Systemen mit Ethanol und 2-Propanol als Lösungsmittel. Unterschiede können aufgrund der Ungenauigkeit der Hansenparameter resultieren sowie der unterschiedlichen Strukturen der Polyurethane, die Einfluss auf den Rückhalt haben. Diese Unterschiede werden in den folgenden Kapiteln deutlicher.

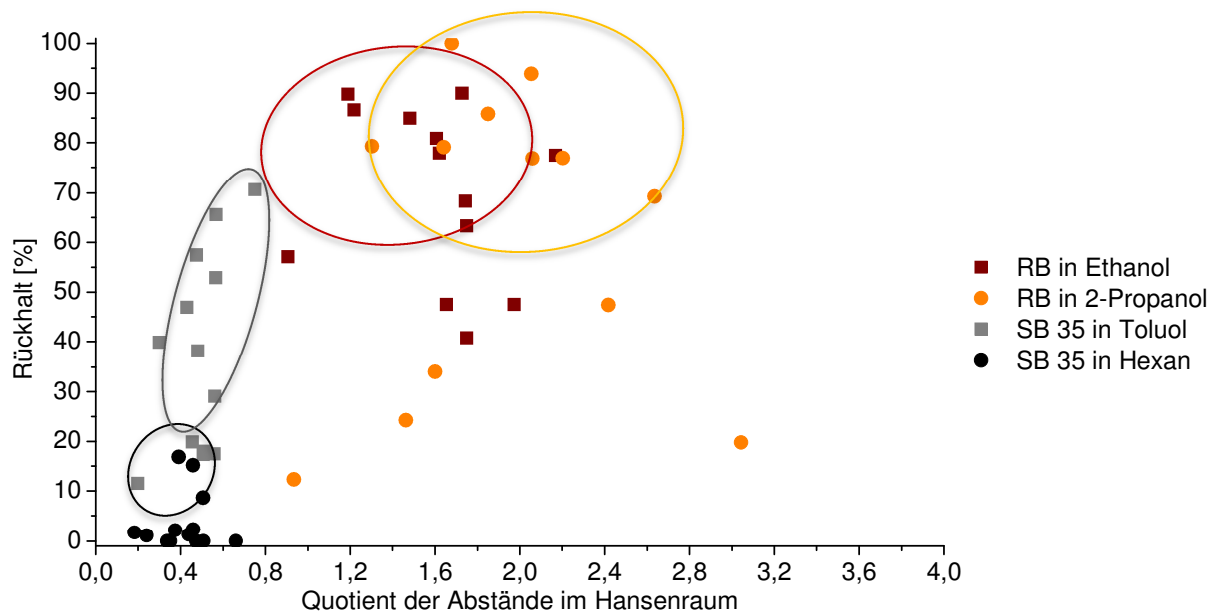


Abbildung 101: Korrelation der Rückhalte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von Farbstoff und Lösungsmittel des jeweils betrachteten Systems.

5.4.4.1 Einfluss der Polyolgröße in Membranen auf den Rückhalt

Der Rückhalt kann – wie oben schon beschrieben – durch verschiedene Eigenschaften, z. B. Quellung und molares Volumen, erklärt werden^[127]. Abbildung 102 zeigt die Rückhaltewerte von Membranen auf Basis von unterschiedlich großen Polyolen, die in der kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage anhand einer ethanolischen Feedlösung mit 0,02 g/L Rose Bengal ermittelt wurden. Diese Werte sind mit der volumetrischen Quellung korreliert. Anhand dieser Korrelation wird erkenntlich, dass mit abnehmender volumetrischer Quellung der Rückhalt wie erwartet ansteigt. Dieser Trend kann mit dem kleiner werdenden Volumenelementen im Polymer erklärt werden, die durch eine stärkere Vernetzung abnimmt und somit ein gewisser Größenausschluss erzielt werden kann.

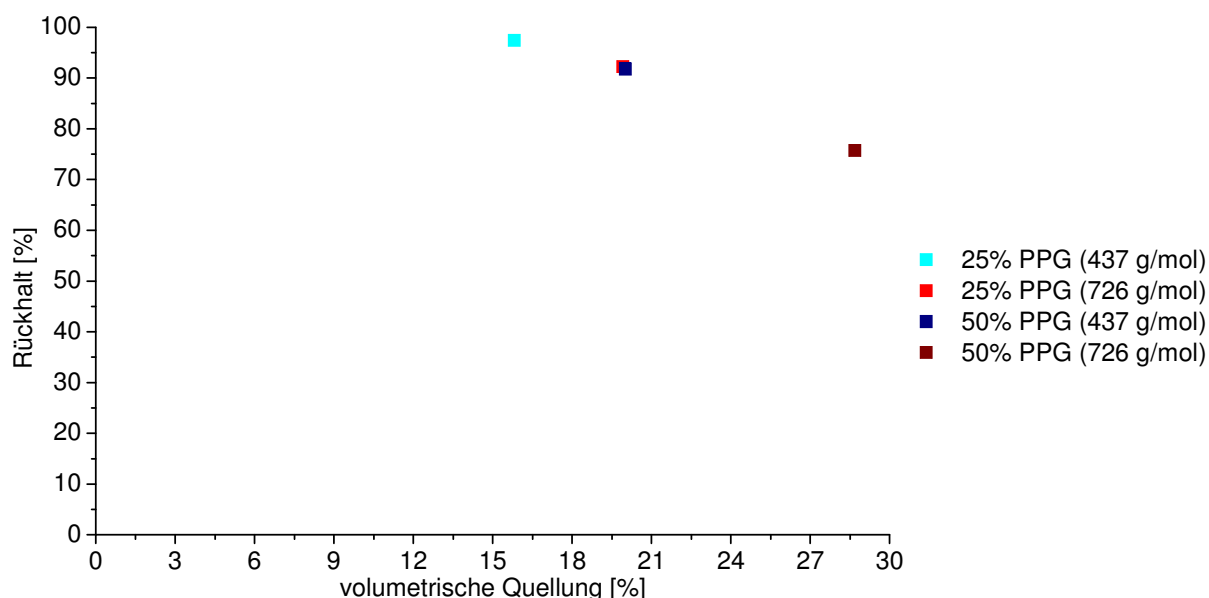


Abbildung 102: Rückhalt der Polyurethanmembranen für Rose Bengal auf Basis von verschiedenen großen Polyolen korreliert mit der volumetrischen Quellung vermessen bei 20 °C und 23 bar.

5.4.4.2 Einfluss von variierten Monomeren in Membranen auf den Rückhalt

Als nächstes werden die Rückhaltewerte der Polyurethane mit variierten Monomeren für Rose Bengal diskutiert. Wie zuvor wird zunächst in Abbildung 103 der Zusammenhang zwischen Rückhalt und Quellung dargestellt. Die Quellung scheint dabei einen Einfluss auf den Rückhalt zu haben, der mit kleiner werdender Quellung zunimmt^[127, 128]. Die Komposition mit 25% HDI hat eine geringere Quellung in Ethanol als alle anderen Polymere und weist somit einen hohen Rückhalt auf infolge ei-

nes geringeren freien Volumens im Polymer. Die Komposition mit 25% PEG 400 besitzt eine relative geringe Quellung in Ethanol und hat aber einen deutlich niedrigeren Rückhalt für Rose Bengal, was in diesem Fall auf einen Einfluss weiterer Faktoren hindeutet. Der Rückhalt von Rose Bengal in 2-Propanol keinen deutlichen Zusammenhang mit der Quellung. Insgesamt betrachtet ist dennoch ein gewisser Trend zu erkennen. Bei zunehmender Quellung nimmt der Rückhalt ab mit Ausnahme beim polaren Polymer „25% PEG 400“. Diese Komposition hat den geringsten Rückhalt in den jeweiligen Lösungsmitteln von allen Membranen. Auch in diesem Fall üben somit andere Faktoren einen signifikanteren Effekt aus.

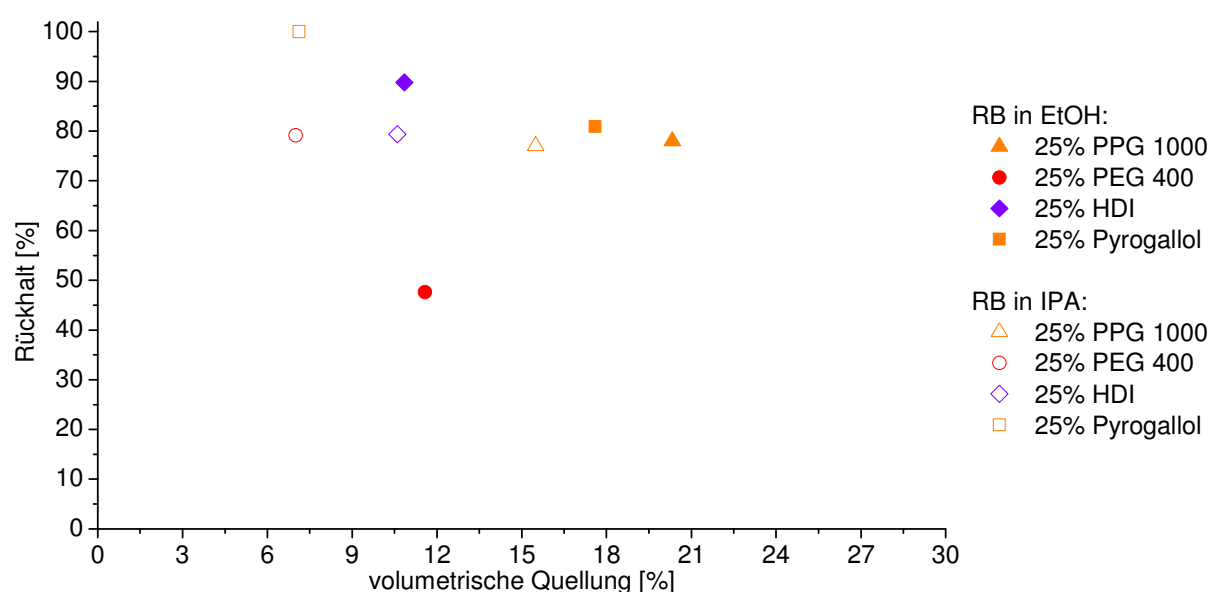


Abbildung 103: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren in Ethanol und 2-Propanol (bei 20 °C und 23 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungsdaten.

Die Rückhalte von Solvent Blue 35 in Toluol zeigen nur für die Kompositionen 25% HDI und 25% Pyrogallol Werte oberhalb von 50 % (siehe Abbildung 104). Einen Zusammenhang bezüglich der Erniedrigung des Rückhaltes durch eine zunehmende Quellung kann nicht erkannt werden, was wiederum für einen anderen Effekt, wie die unterschiedlichen Löslichkeiten des Farbstoffes in den Polymeren spricht. Solvent Blue 35 besteht aus zwei aromatischen Ringen verbunden über zwei Ketogruppen und zwei Butylamingruppen. Durch die chemische Ähnlichkeit des Farbstoffes mit dem Lösungsmittel Toluol und der geringen molaren Masse wird sehr wahrscheinlich die Löslichkeit vom Farbstoff im Polymer höher sein. Unter diesen Umständen fällt der Rückhalt niedriger aus. Im Gegensatz zu den vorherigen Rückhaltsmessungen in Ethanol, 2-Propanol und Toluol ist ein Rückhalt in Hexan erst bei höherer Quellung zu erkennen. Des Weiteren ist Solvent Blue 35, welches ein eher aromatisches Mo-

lekül ist, in Hexan vermessen wurde. Die Quellungen der Polymere waren sehr gering im Vergleich zu Toluol, d.h. das Solvent Blue 35 besser vom Polymer absorbiert wird als Hexan.

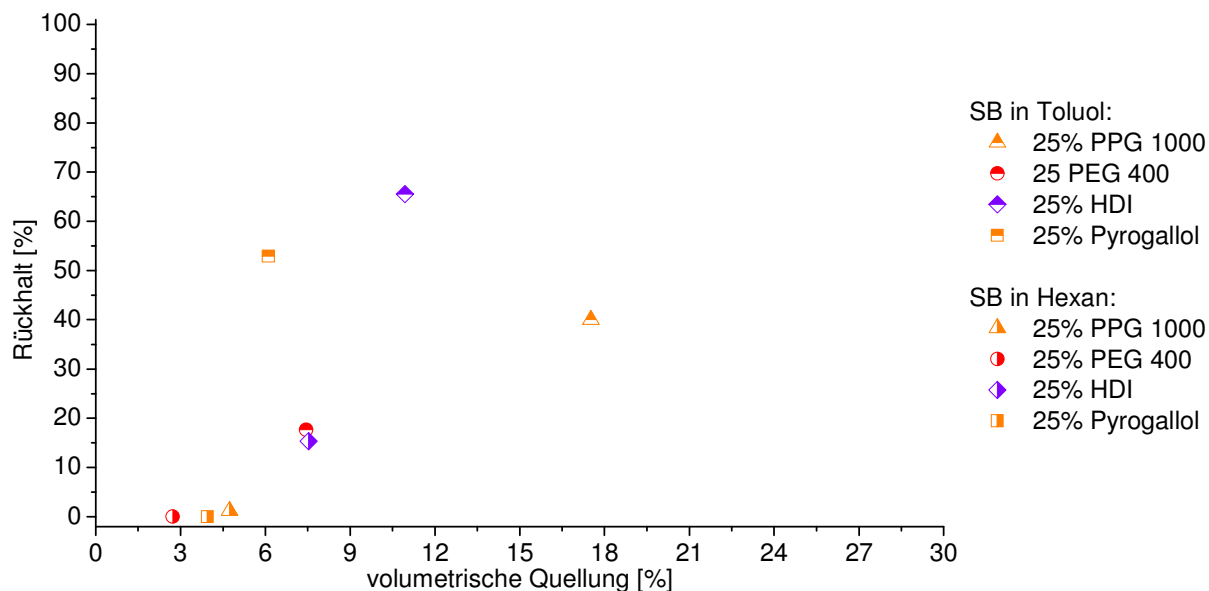


Abbildung 104: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren in Toluol (bei 20 °C und 23 bar) und Hexan (bei RT und 12 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungsdaten.

Die Quellung, die zuvor noch einen Einfluss auf die Größe des freien Volumens hat, scheint in Systemen mit Solvent Blue 35 eine geringere Wirkung auszuüben, aber der Einfluss der Löslichkeit nimmt zu. Diese Hypothese wird unterstützt durch die Daten in der Abbildung 105. Eine Betrachtung der Rückhaltewerte in Relation zu den Quotienten aus den Löslichkeitsparameterabständen von „Farbstoff + Lösungsmittel“ zu „Polyurethanen + Lösungsmittel“ für die Polymergruppe mit variierten Monomeren zeigt einen Trend von „Solvent Blue 35/Hexan“ über „Solvent Blue 35/Toluol“ zu „Rose Bengal/Ethanol“ und „Rose Bengal/2-Propanol“. Somit nimmt der Rückhalt mit dem zunehmenden Verhältnis der Abstände zu. Ein zusätzlicher Grund für den geringeren Einfluss der Quellung ist die kleinere Molekülgröße von Solvent Blue 35 gegenüber Rose Bengal.

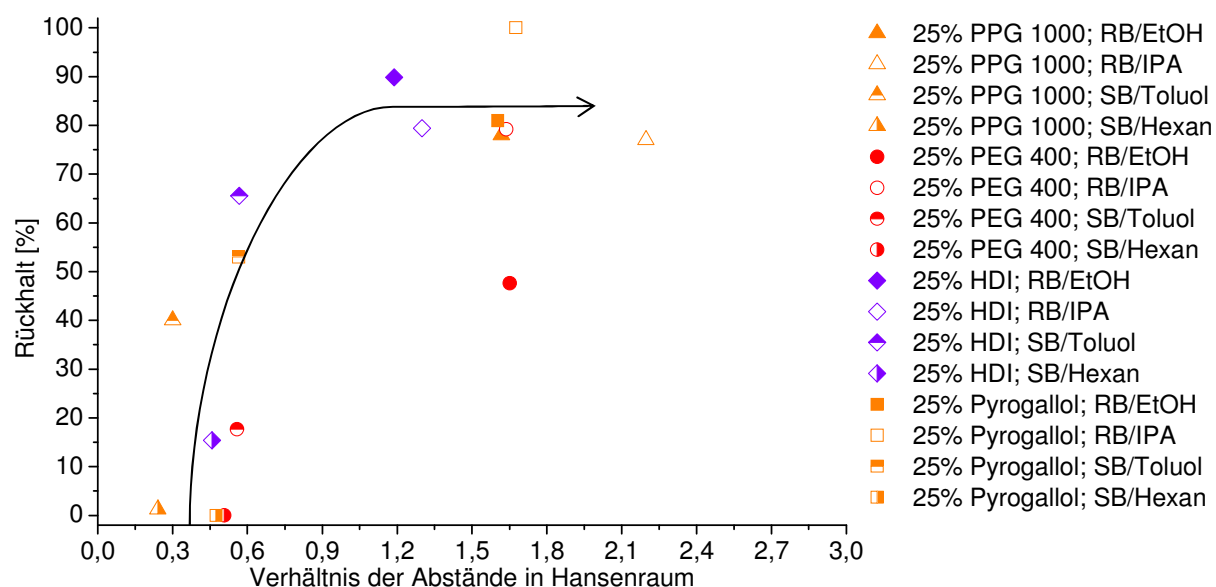


Abbildung 105: Korrelation der Rückhaltewerte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ und „Polymer + Lösungsmittel“ des jeweils betrachteten Systems für Polyurethan auf Basis von variierten Monomeren.

5.4.4.3 Einfluss von Triolen in Membranen auf den Rückhalt

Mit Hilfe der Quellungen und der Hansenparameter können die Rückhaltewerte der Polyurethanmembranen mit variierten Triolen erläutert werden. Das Rückhaltevermögen von Rose Bengal durch diese Membranen in Korrelation mit der Quellung zeigt nur eine marginale Steigerung des Rückhaltes bei Abnahme der Quellung (siehe Abbildung 106). Die Membran, welche auf PEG Triol basiert, zeigt ein leicht verringertes Rückhaltevermögen als das ähnlich stark quellende Polymer auf Basis von PPG 1000. Wie zuvor erklärt ist die Quellung durch Vergrößerung des freien Volumens im Polymer ein Hauptfaktor für den Rückhalt von Rose Bengal.

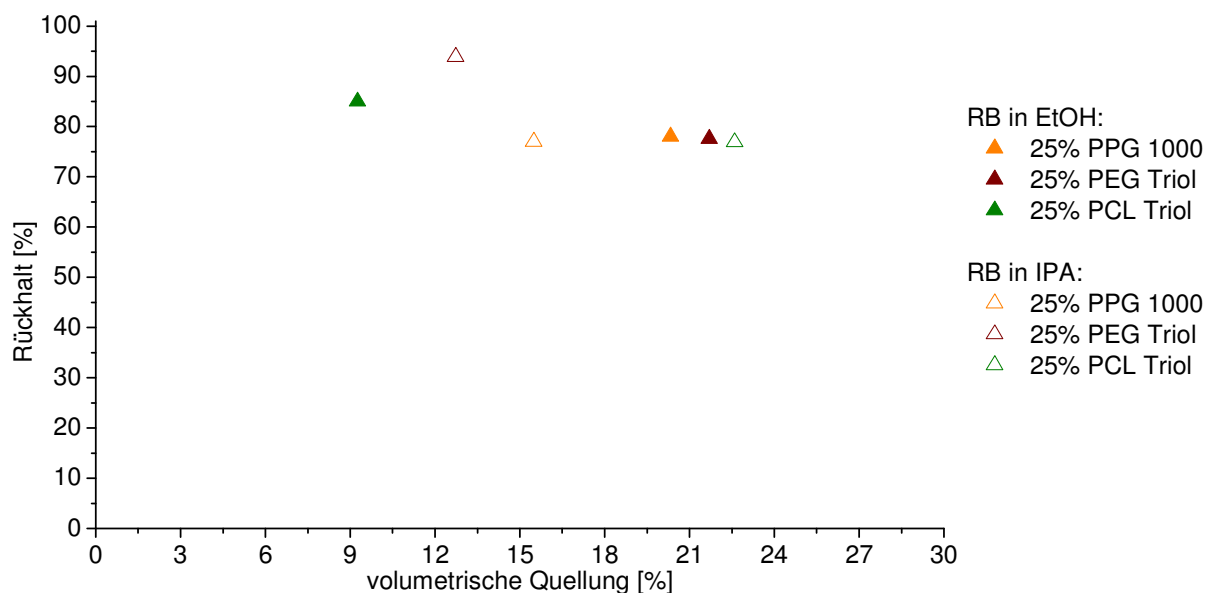


Abbildung 106: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triolen in Ethanol und 2-Propanol korreliert mit der volumetrischen Quellungen.

In Toluol zeigen die Rückhalte von Solvent Blue 35 keine eindeutige Abhängigkeit von der volumetrischen Quellung, d.h. neben der Quellung scheinen auch hier unterschiedliche Löslichkeiten von Lösungsmittel und Farbstoff im Polymer für den Rückhalt verantwortlich zu sein. Im Allgemeinen war in Hexan kaum ein Rückhalt messbar. Für die Membran 25% PEG Triol wurde ein geringer Rückhalt gemessen. Dies kann an der geringen Quellung oder dem dichteren Polymernetzwerk liegen. Trotzdem müssen auch hier die Abstände der Hansenparameter betrachtet werden um eine Schlussfolgerung ziehen zu können.

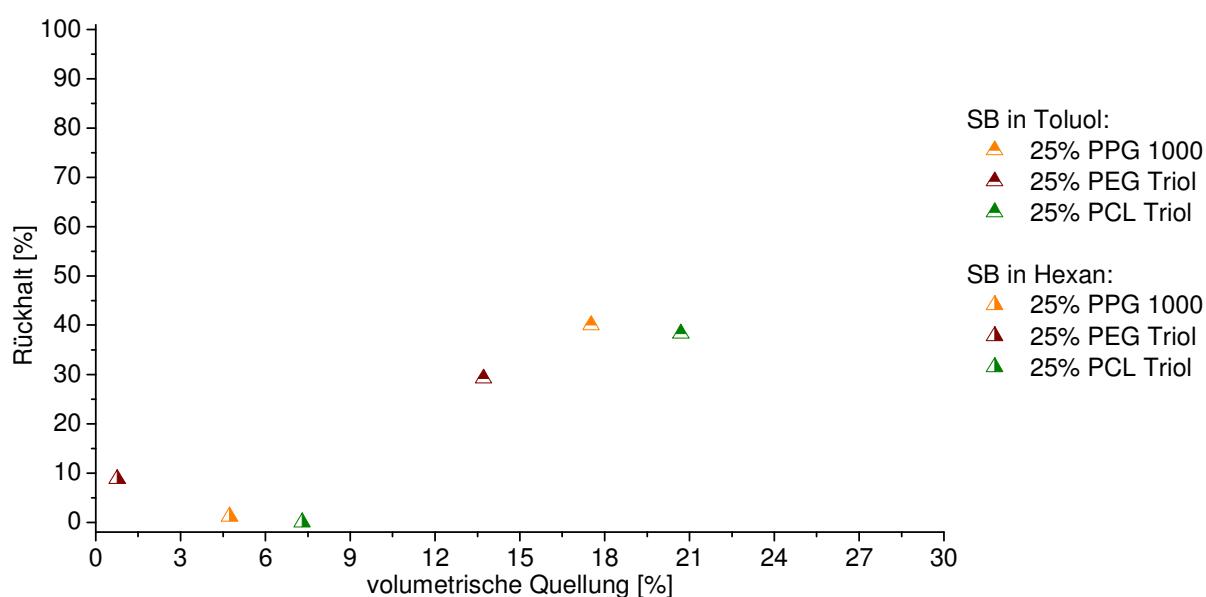


Abbildung 107: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triole in Toluol und Hexan korreliert mit der volumetrischen Quellungen.

Aufgrund des Größenunterschieds von Toluol und Solvent Blue 35 wird ein gewisser Rückhalt erzielt. Zusätzlich zu diesem Einfluss hat die Affinität des Farbstoffes zum Polymer einen Einfluss auf den Rückhalt, wie sich aus den berechneten Abstände der Hansenparameter gemäß Abbildung 108 ableiten lässt. Basierend auf den in Kapitel 5.4.4 gefundenen Zusammenhang zwischen den Abständen im Hansenraum und dem Rückhalt lassen sich so für beide Polymere die gleichen Rückhaltewerte erklären, je größer der Abstand desto höher der Rückhalt. Was fehlt ist die Betrachtung der gemessenen Rückhalte in Relation zu den Quotienten aus den Löslichkeitsparameterabständen von „Farbstoff + Polymer“ zu „Polymer + Lösungsmittel“ für diese Polymergruppe (variierte Triole). Abbildung 108 zeigt einen signifikanten Trend von Quotienten „Solvent Blue 35/Hexan“ über „Solvent Blue 35/Toluol“ zu „Rose Bengal/Ethanol“ und „Rose Bengal/2-Propanol“. Unterschiede in den Variationen können an etwas ungenauen Werten der Hansenparameter liegen. Innerhalb der Variationen lässt sich ganz deutlich ein nicht linearer Trend erkennen. Mit zunehmenden Quotienten der Abstände nimmt der Rückhalt zu. Des Weiteren kann auch die aliphatischere Struktur im Weichsegment für einen etwas höheren Rückhalt verantwortlich sein. Der polare Farbstoff muss durch das aliphatische Weichsegment diffundieren. Diese Diffusion wird bei einer geringeren Affinität von Farbstoff zum Polymer gering ausfallen. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass die Farbstoffe zu Komplexbildung neigen und dieser Effekt berücksichtigt werden sollte^[129].

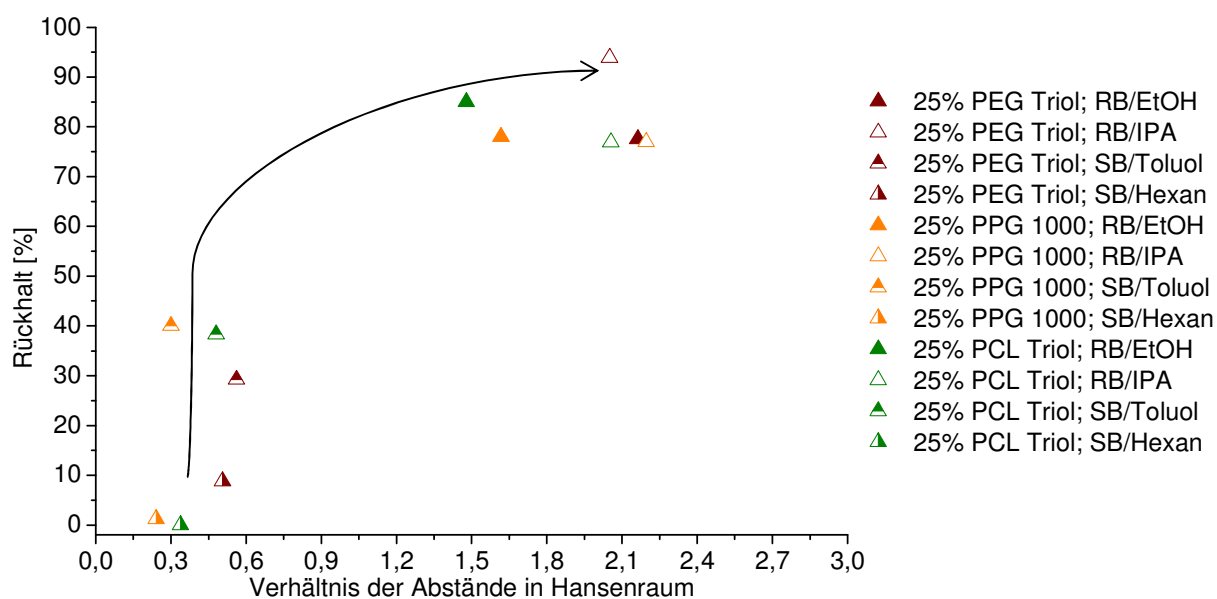


Abbildung 108: Korrelation der Rückhalte zu dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von Triolen.

5.4.4.4 Einfluss von kurzkettigen Diolen in Membranen auf den Rückhalt

Mit Hilfe der Quellungen und der Hansenparameter konnten die Rückhaltewerte der Polyurethanmembranen mit variierten Diolen erläutert werden. Die in Ethanol vermessenen Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen zeigen, dass die Rückhalte der Farbstoffe steigen, wenn die Quellung abnimmt (siehe Abbildung 109). Der Rückhalt von Rose Bengal durch die auf Dodecandiol basierende Membran liegt bei fast 90 %. Die Korrelation ist nicht linear und kann somit auf andere zusätzliche Einflüsse bzw. Faktoren hinweisen, da schließlich die Quellungen von den Polyurethanen mit PTHF und PEG sich im Allgemeinen nicht deutlich unterscheiden. Die Rückhalte für Rose Bengal (1018 Da) in 2-Propanol (siehe Abbildung 109) lassen keinen Trend bezüglich der Quellung erkennen. Die Rückhalte der Membranen auf Basis von PEG 200 und Dodecandiol liegen im gleichen Bereich. Der Rückhalt der Membran mit der Komposition auf Basis von PTHF 250 liegt bei fast 90 % und lässt sich, da dessen Quellung zwischen den der anderen Membranen liegt, nicht mit der volumetrischen Quellung erklären. Aufgrund der gleichen Hansenparameter ist eine Begründung in dieser Richtung nicht möglich, somit wird eine Diskussion der Transportmechanismen an dieser Stelle schwieriger.

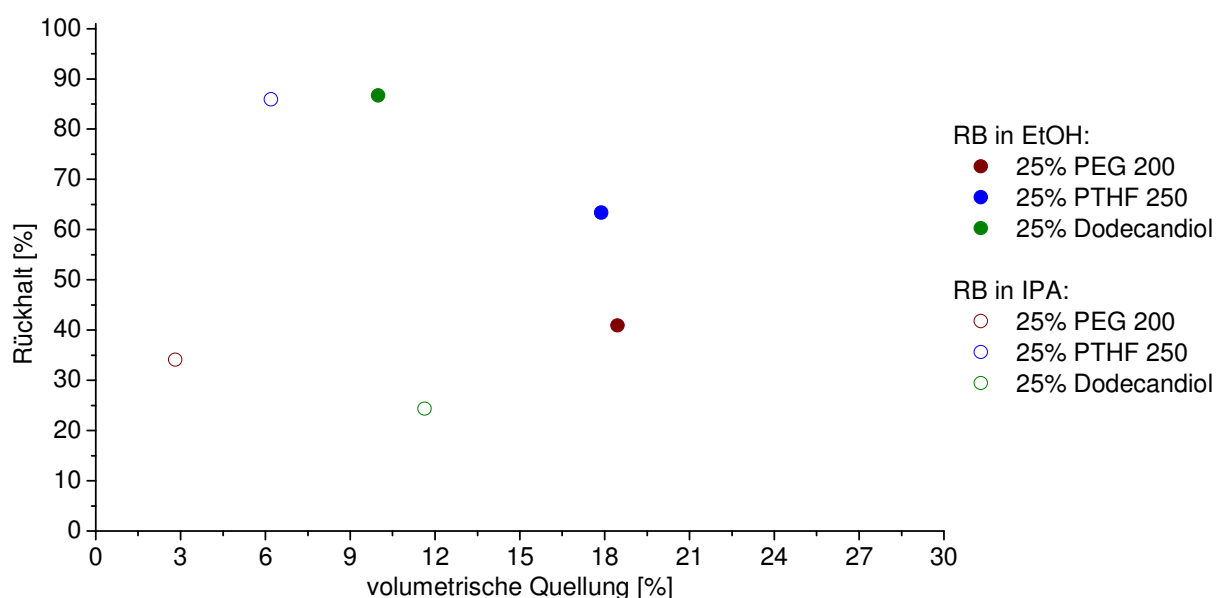


Abbildung 109: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.

Im Lösungsmittel Toluol (siehe Abbildung 110) sind die Rückhalte für Solvent Blue 35 nicht mit den volumetrischen Quellungen korrelierbar. Die chemische Struktur und molare Größe der zwei Komponenten Toluol und Solvent Blue 35 sind sehr ähnlich.

Ihre Löslichkeit im Polymer ähnelt sich wahrscheinlich und reicht aus, um unterschiedliche Permeabilitäten der Komponenten zu erhalten. Die Quellung des Polymers mit Dodecandiol ist fast dreimal so groß wie die des Polymers mit PTHF 250. Das gleiche Ergebnis gilt für den Rückhalt und somit kann die Änderung des Rückhalts durch die unterschiedlichen Löslichkeiten hervorgerufen werden. Für Solvent Blue 30 in Hexan (siehe Abbildung 110) lassen sich keine Rückhalte feststellen. Dieses Ergebnis kann damit begründet werden, dass die Quellung des Polymers in Toluol deutlich größer ist und Solvent Blue 35 in ähnlicher Weise im Polymer absorbiert. Die Feedkonzentration von Solvent Blue 35 in Hexan ist jedoch zu gering, um eine stark veränderte bzw. erhöhte Konzentration im Permeat vorzufinden.

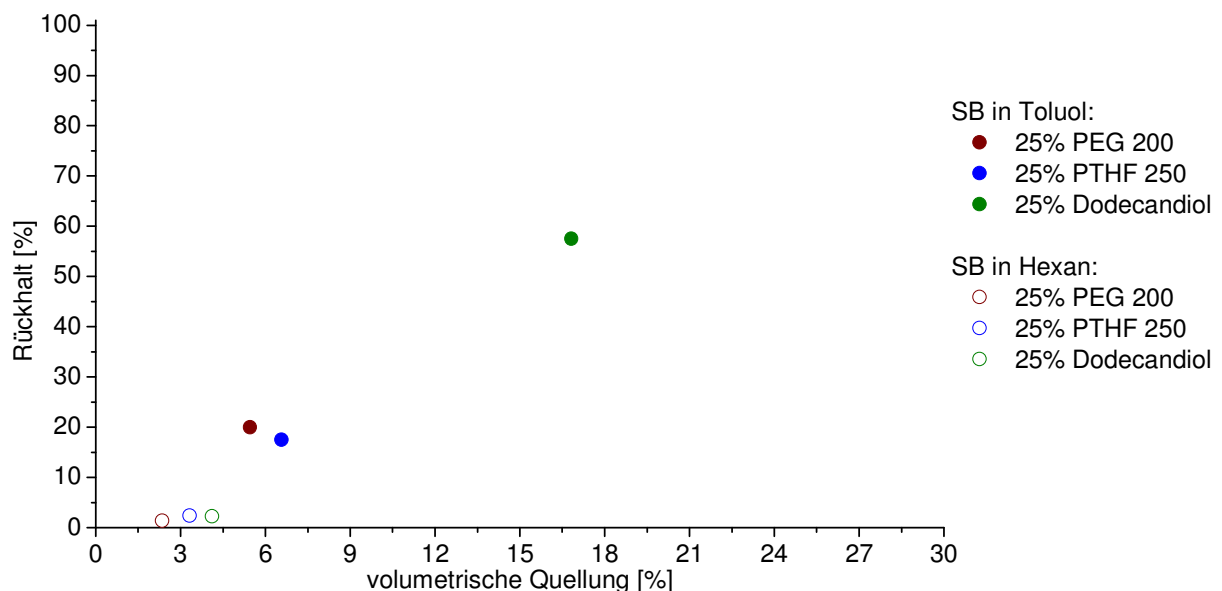


Abbildung 110: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen in Toluol bei 20 °C und 23 bar und Hexan bei RT und 12 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.

Aufgrund der sich nicht unterscheidenden Hansenparameter wird eine Diskussion der Transportmechanismen schwieriger. Es kann theoretisch angenommen werden, dass die Abstände der Parameter für das Polyurethan 25% PTHF 250 eventuell zwischen den anderen beiden anderen Polymeren liegt oder dass das polare Polyurethan 25% PEG 200 in allen drei Abständen geringer Werte aufweist. Auch bei der Betrachtung der Rückhaltewerte in Relation zu den Quotienten aus den Löslichkeitsparameterabständen von „Farbstoff + Polymer“ zu „Polymer + Lösungsmittel“ für diese Polymergruppe (variierte Diole) zeigt sich ein Trend von „Solvent Blue 35/Hexan“ über „Rose Bengal/Ethanol“ und „Rose Bengal/2-Propanol“. Unterschiede in den Variationen können an etwas ungenauen Hansenparameter liegen. Innerhalb der Variationen lässt sich ein nicht linearer Trend erkennen. Mit zunehmenden Quo-

tienten der Abstände nimmt der Rückhalt zu. Eine weitere Möglichkeit, die Rückhalte zu erklären, ist die homogenere Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen der Urethangruppe mit den Ethergruppen im Polymer mit PTHF^[130]. Diese Polymerstruktur wird anders als die anderen beiden Polymere ein dichteres Polymer Netzwerk formieren, in die größeren Moleküle langsamer hindurch diffundieren.

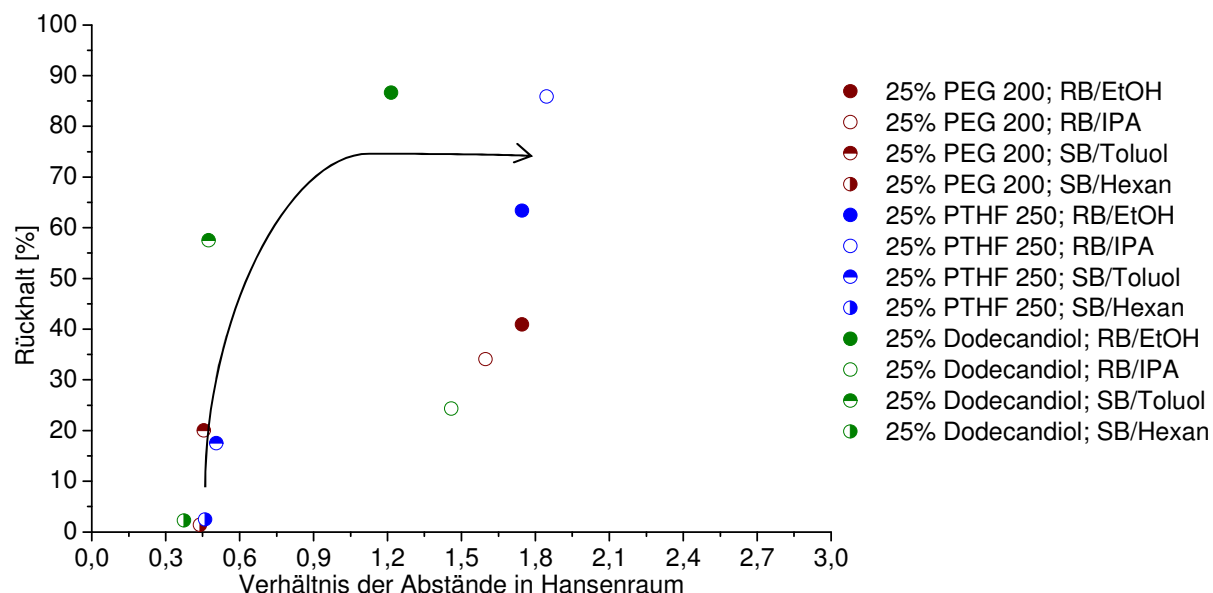


Abbildung 111: Korrelation der Rückhalte zu dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von Diolen.

5.4.4.5 Einfluss von aliphatischen Isocyanaten in Membranen auf den Rückhalt

Die Betrachtung der Rückhalte der Polyurethane mit aliphatischen Isocyanaten für den Farbstoff Rose Bengal zeigt nicht ganz eindeutig, dass die Quellung einen Einfluss auf den Rückhalt hat. Die Quellungen der aliphatischen Kompositionen „Desmodur + TMP/Glycerin“ in Ethanol sind niedriger als die der polareren Kompositionen „Bayhydur + TMP/Glycerin“ und dementsprechend sind die Rückhalte der aliphatischen Polyurethane sind. Generell sind die Polyurethane mit aliphatischen Isocyanaten elastischer als die mit aromatischen und können demzufolge unter Druck etwas stärker kompaktiert werden, wodurch der Rückhalt geringfügig höher liegt als bei den Polymeren mit Glycerin.

Die Messungen in 2-Propanol konnte dieser Trend der Wechselwirkung zwischen der Quellung und dem Rückhalt nicht bestätigt werden. Die aliphatischen Kompositionen haben einen deutlich höheren Rückhalt, jedoch können sie nicht mit den volumetrischen Quellungen erklärt werden. Des Weiteren kann, wie zuvor schon beschrieben,

auch die aliphatische Struktur im Weichsegment für einen höheren Rückhalt verantwortlich sein. Der polare Farbstoff muss durch das aliphatische Weichsegment diffundieren, wodurch die Diffusion des Farbstoffs niedriger ausfällt. Maßgeblich ist aber die Quellung für den Rückhalt von Rose Bengal verantwortlich.

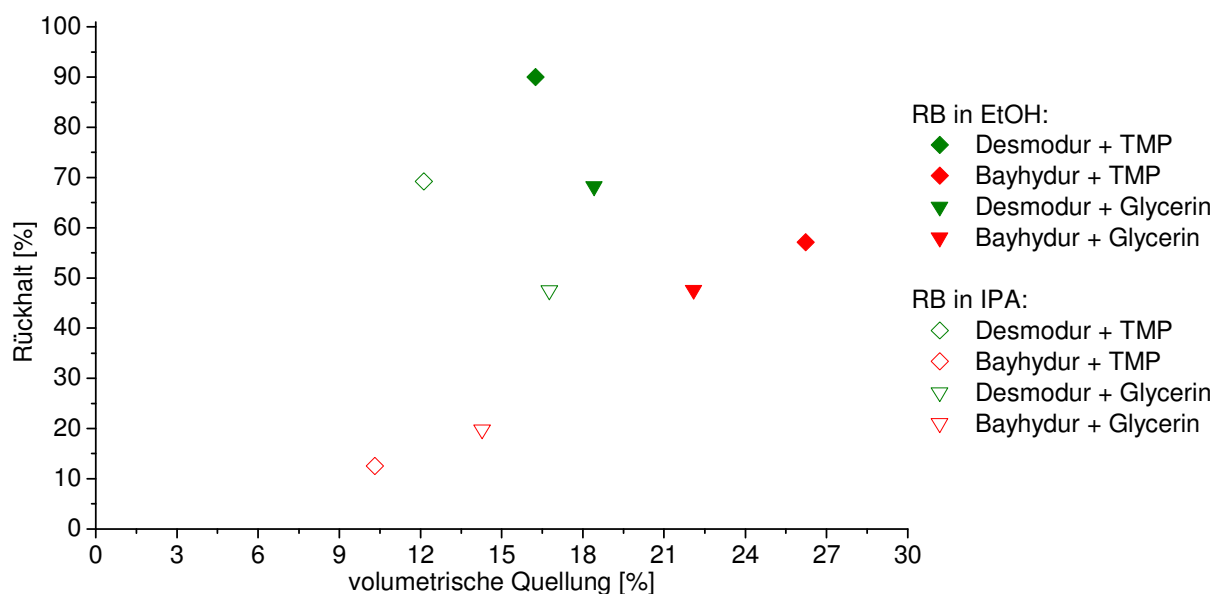


Abbildung 112: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.

Wie schon für Ethanol ist die Quellung hauptsächlich für den Rückhalt verantwortlich und dann erst der Abstand des dispersive Anteils. In Abbildung 113 wird deutlich für die untersuchten Solvent Blue 35 Lösungen in Hexan und Toluol, dass das Polymer „Desmodur N3600 + Glycerin“ trotz hoher Quellung einen sehr hohen Rückhalt hat. Dieser Rückhalt kann mit dem großen Abstand des dispersiven Anteils erklärt werden unter Außerachtlassung des Polymers „Bayhydur + TMP“ wegen der ungenaueren Hansenparameter.

Für Toluol sind die Ergebnisse der Filtrationsmessungen umgekehrt. Die Membranen der polareren Kompositionen (Bayhydur + TMP/Glycerin) zeigen höhere Rückhalte als die der aliphatischen Membranen (Desmodur + TMP/Glycerin). Diese Ergebnisse scheinen bedingt mit den volumetrischen Quellungen zu korrelieren, aber sind nicht ausschließlich wie in den vorherigen Abschnitten allein verantwortlich für den Rückhalt. Die Kompositionen auf Basis von TMP scheinen gegenüber den Kompositionen mit Glycerin einen etwas höheren Rückhalt zu besitzen.

Die Rückhalte in Hexan für Solvent Blue 35 zeigen, wie bei den Membranen in den vorherigen Abschnitten keine signifikanten Rückhalte mit Ausnahme von „Desmo-

dur N3600 + TMP“. Diese Komposition hat durch ihr elastisches Polymernetzwerk einen Rückhalt von über 50 %. Der größere aliphatische Anteil kann zusätzlich dazu führen, dass ein unterschiedliches Diffusionsvermögen für den Farbstoff und das Lösungsmittel vorhanden ist, wobei die Komposition mit „Desmodur N3600 + Glycerin“ mit stärkerer Quellung keinen Rückhalt aufzeigt.

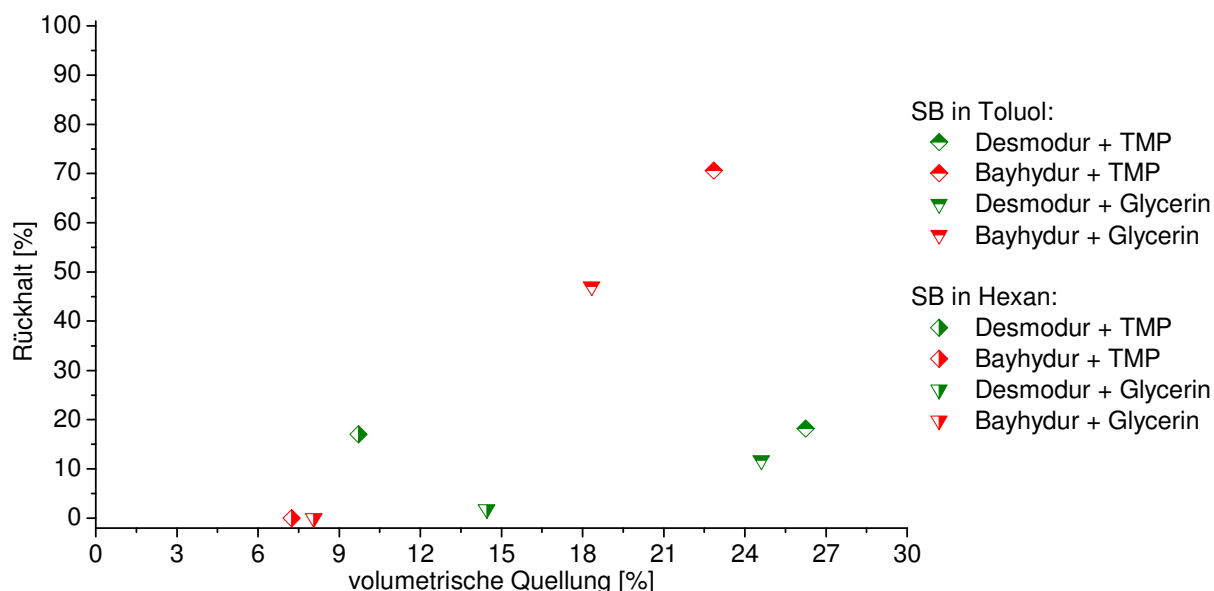


Abbildung 113: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten in Toluol (bei 20 °C und 23 bar) und Hexan (bei RT und 12 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungen.

Die Betrachtung der Rückhalte Relation zu den Quotienten aus den Löslichkeitsparameterabstände von „Farbstoff + Polymer“ zu „Polymer + Lösungsmittel“ für diese Polymergruppe (aliphatischen Isocyanaten) zeigt einen Trend von „Solvent Blue 35/Hexan“ über „Solvent Blue 35/Toluol“ zu „Rose Bengal/Ethanol“ und „Rose Bengal/2-Propanol“ (siehe Abbildung 114). Ausnahme bilden hier einige Messungen in 2-Propanol, deren Unterschiede können an etwas ungenauen Hansenparameter liegen. Trotzdem steigt generell der Rückhalt mit dem zunehmenden Quotienten der Abstände an. Die Membran mit dem Polyurethan aus Bayhydur 304 und TMP liegt dabei außerhalb diesem Trend wegen der ungenaueren Hansenparameter (siehe Kapitel 5.4.4.4). Der Rückhalt kann hier durch die aliphatische Domainstruktur im Weichsegment erklärt werden, d.h. durch das für den Stofftransport hauptverantwortliche Weichsegment diffundiert in Hexan etwas weniger Farbstoffmoleküle als in polaren Polymeren, die PEG Seitengruppen haben.

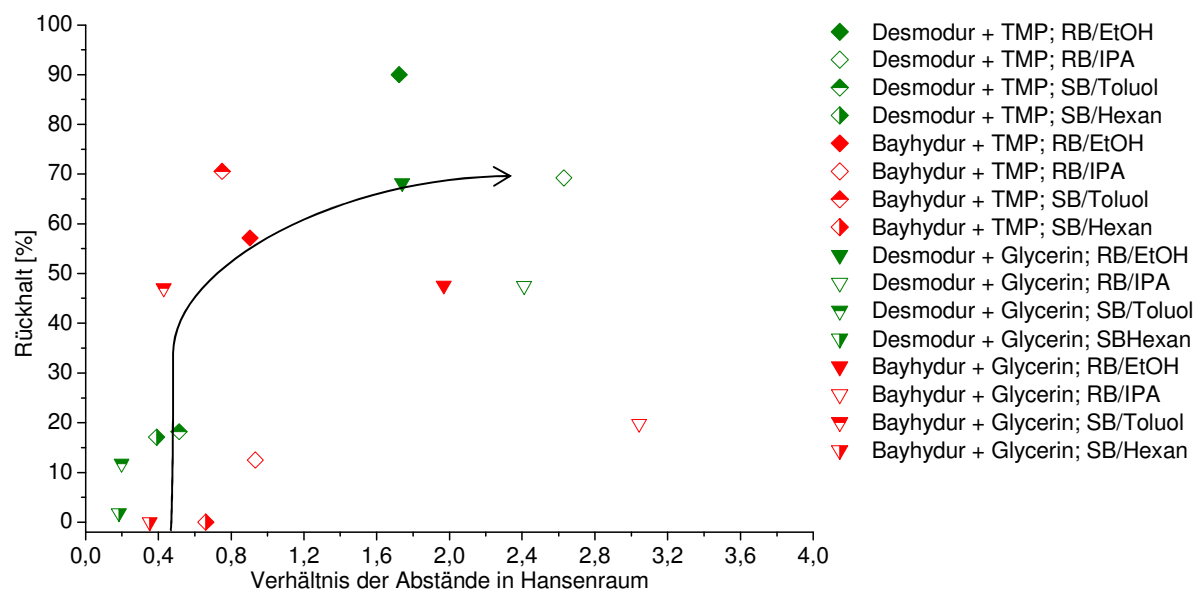


Abbildung 114: Korrelation der Rückhalte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von aliphatischen Isocyanaten.

5.5 Vergleich von neuen NF-Polyurethanmembranen mit kommerziellen Membranen

In diesem Abschnitt werden die neu entwickelten Membranen mit kommerziellen Membranen verglichen, um ihre Konkurrenzfähigkeit und ihr Potential zu demonstrieren. Alle neu entwickelten Membranen wurden in den jeweiligen Lösungsmitteln bezüglich ihrer Membranleistung untersucht.

In Abbildung 115 sind die REM-Bilder einer kommerziellen Membran NF010706 von SOLSEP in den verschiedenen Ansichten dargestellt. Die Bilder zeigen, dass die Membran aus einem Vlies und einem ausgefälltem Polymer mit Fingerstruktur bestand. Die selektive Schicht zeigte im Querschnitt und auf der Oberfläche eine dichte Struktur.

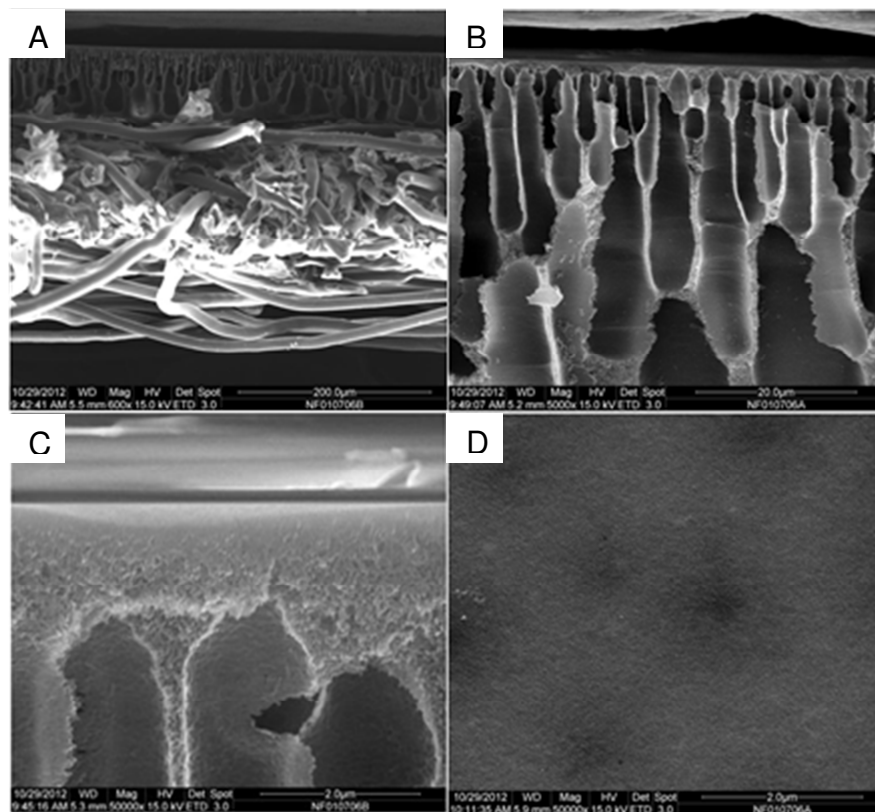


Abbildung 115: REM-Bilder der kommerziellen Membran von SOLSEP NF010706 zeigen Querschnittsaufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen (Bild A, B und C) und eine Aufnahme der Oberfläche (Bild D). Bild A: Selektive Membran (oben) und Stützmembran (unten). Bild B: Fingerstruktur der Membran. Bild C: selektive Trennschicht.

Die untersuchte Membran NF010706 zeigte charakteristische Permeabilitäten und Rückhalte einer Nanofiltrationsmembran. Diese Membran wird mit den neuen Polyurethanmembranen und anderen kommerziellen Membranen, wie Membranen der

Produktreihe Starmem von der Firma EVONIK und anderen Membranen von der Firma SOLSEP, in den nachfolgenden Abbildungen verglichen.

Beim Vergleich sämtlicher Membranen für die Filtration von Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol mit der Nanofiltrationsanlage 2 ist gut zu erkennen, dass die aliphatischen Polyurethane einen höheren Rückhalt hatten als die polareren Polymere. In den normierten Permeabilitäten waren die polareren Triole (wie z. B. „25% PEG Triol“ und „Bayhydur + TMP/Glycerin“) und die Isocyanurate höher als die anderen Kompositionen (wie z. B. „25% Dodecandiol“, „25% PCL Triol“ und „Desmodur +TMP“).

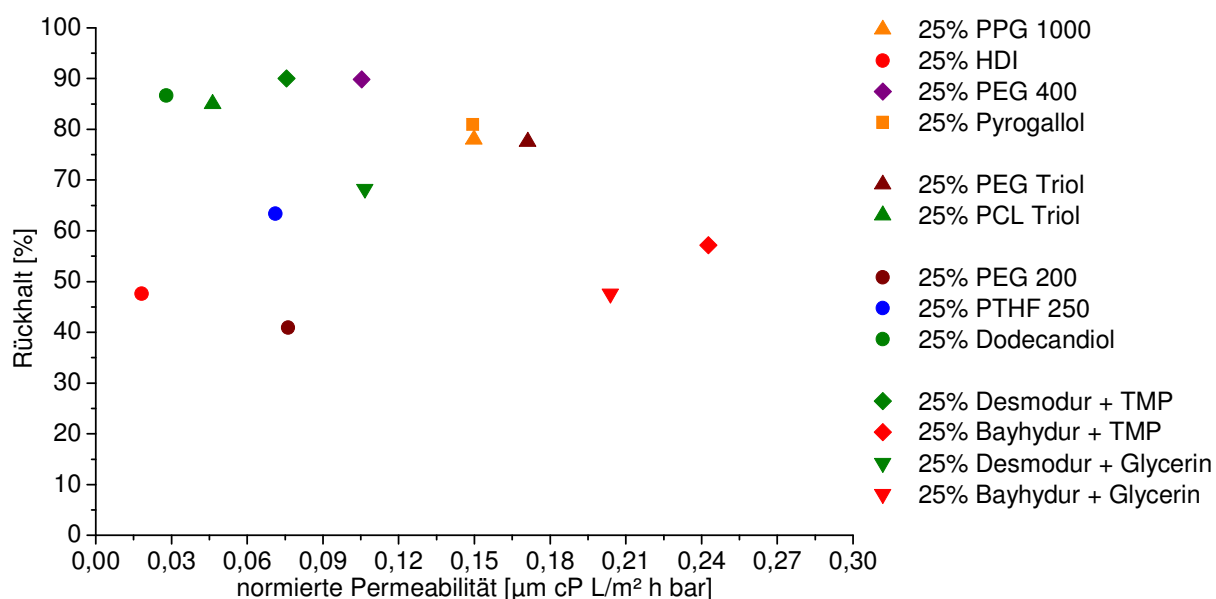


Abbildung 116: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche mit Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden.

Nun werden Polyurethanmembranen ausgewählt, die einen Rückhalt von mindestens 80% besaßen und mit kommerziellen Membranen, die ebenfalls mit Rose Bengal in Ethanol bei 20 bar vermessen wurden, verglichen. Bei der Betrachtung der effizientesten Membranen für die Ethanol Lösungen wird deutlich, dass diese mit den Membranen von SOLSEP im Rückhalt konkurrieren können, aber in den Permeabilitäten noch Verbesserungen angestrebt werden müssen. Im Vergleich der in dieser Arbeit hergestellten Kompositmembran ist die Polyurethanmembran mit der Komposition aus 25% HDI die beste Membran auf Basis von Polyurethan.

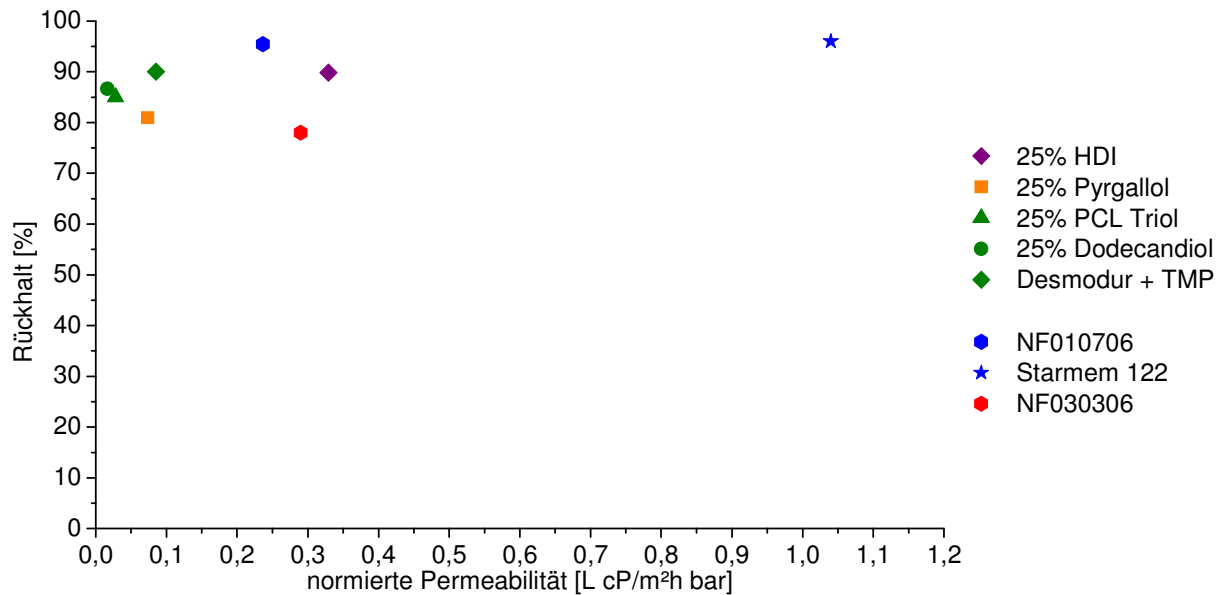


Abbildung 117: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol.

Bei der Vermessung von Rose Bengal in 2-Propanol sind die Werte der Polyurethan-basierenden Membranen im Diagramm stark gestreut. Die Membranen aus PEG Triol, Pyrogallol, PTHF 250 und HDI zeigten einen hohen Rückhalt. Die normierte Permeabilität variierte dabei stark. Ein Trend lässt sich nicht direkt ableiten.

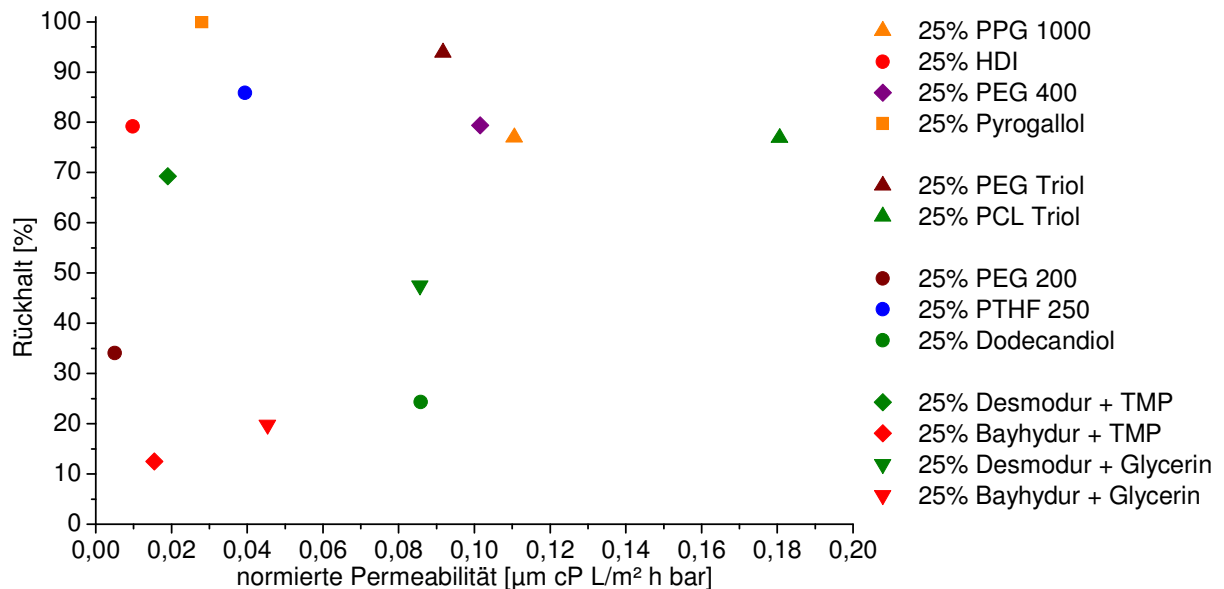


Abbildung 118: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche vermessen wurden mit Rose Bengal in 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar.

Die kommerziellen Membranen in Abbildung 119 wurden bei 4 bar (Starmem 240) und 10 bar (MPF-50, Starmem 120) vermessen. Die Membran aus 25% Pyrogallol hatte zwar einen hohen Rückhalt, jedoch war die tatsächlich gemessene Permeabilität sehr gering. Gute Membranleistungen zeigten die Kompositionen aus PEG Triol

und HDI. Eine Auswahl der besten Polyurethanmembranen zeigte, dass die Membranen konkurrenzfähig zu den Membranen NF010706 und Starmem 228 sind. Die MPF-50 und die anderen Starmem-Membranen sind in der Membranleistung wesentlich besser für das Lösungsmittel 2-Propanol geeignet.

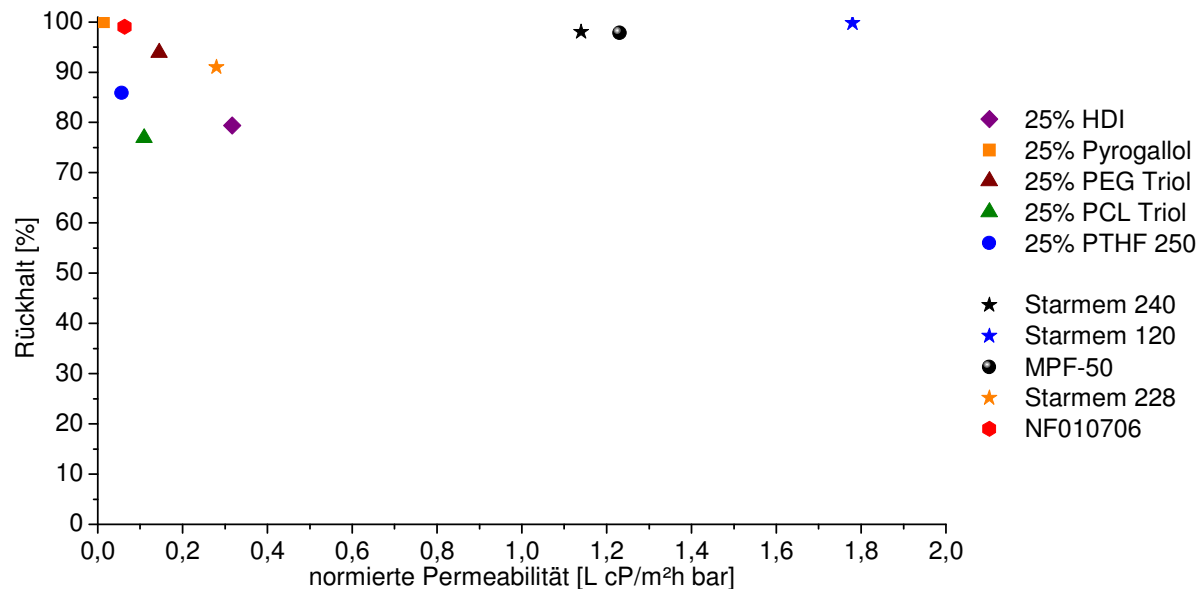


Abbildung 119: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für Filtrationen von Rose Bengal in Isopropanol.

Die Filtrationsmessungen in Toluol zeigten ein breites Spektrum der Membranleistung. Keine der Membranen hatte einen Rückhalt von höher als 70%. Die aliphatischen Membranen hatten eine höhere normierte Permeabilität und die Membranen auf Basis von polareren Kompositionen eine geringere normierte Permeabilität. Ein Trend bezüglich des Rückhaltes ist nicht direkt ableitbar.

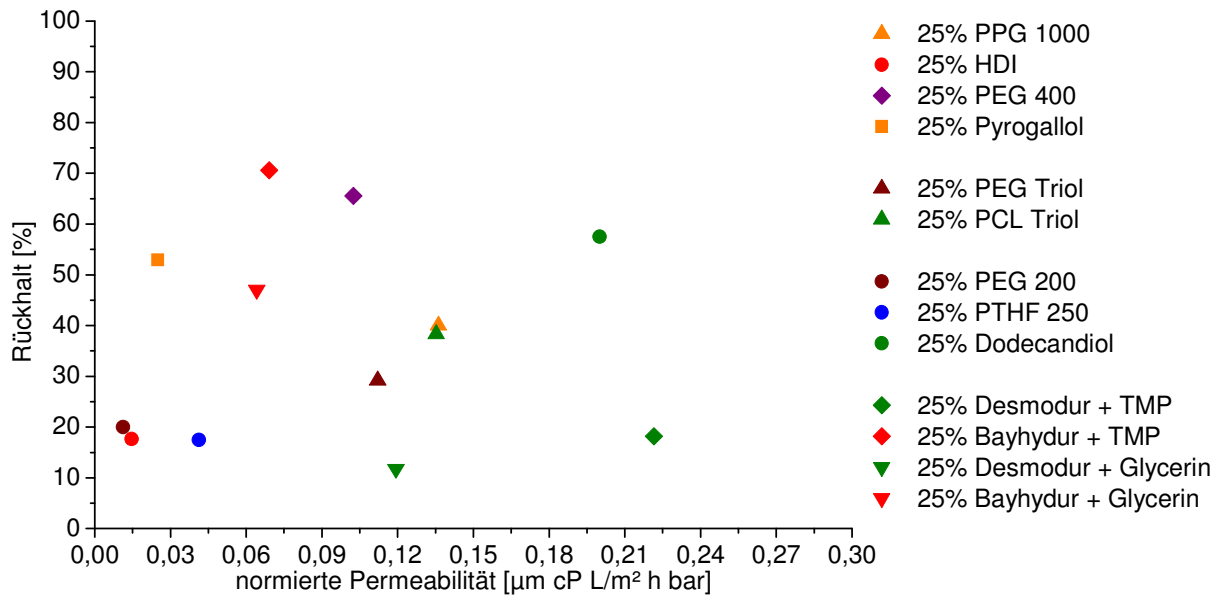


Abbildung 120: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche mit Solvent Blue 35 in Toluol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden.

Im Vergleich zu den kommerziellen Membranen besaßen die besten Polyurethanmembranen einen geringeren Rückhalt für Solvent Blue 35 in Toluol. Die Membran mit der Komposition 25% HDI zeigte zwar eine bessere Permeabilität, aber einen schlechteren Rückhalt als die kommerzielle Membran. Die Membranen auf Basis von Pyrogallol und Dodecandiol hatten eine dicke selektive Schicht von 2,0 µm für Pyrogallol und 3,2 µm für Dodecandiol. Durch die Herstellung von dünneren Schichtdicken könnte ihre Permeabilität noch gesteigert werden.

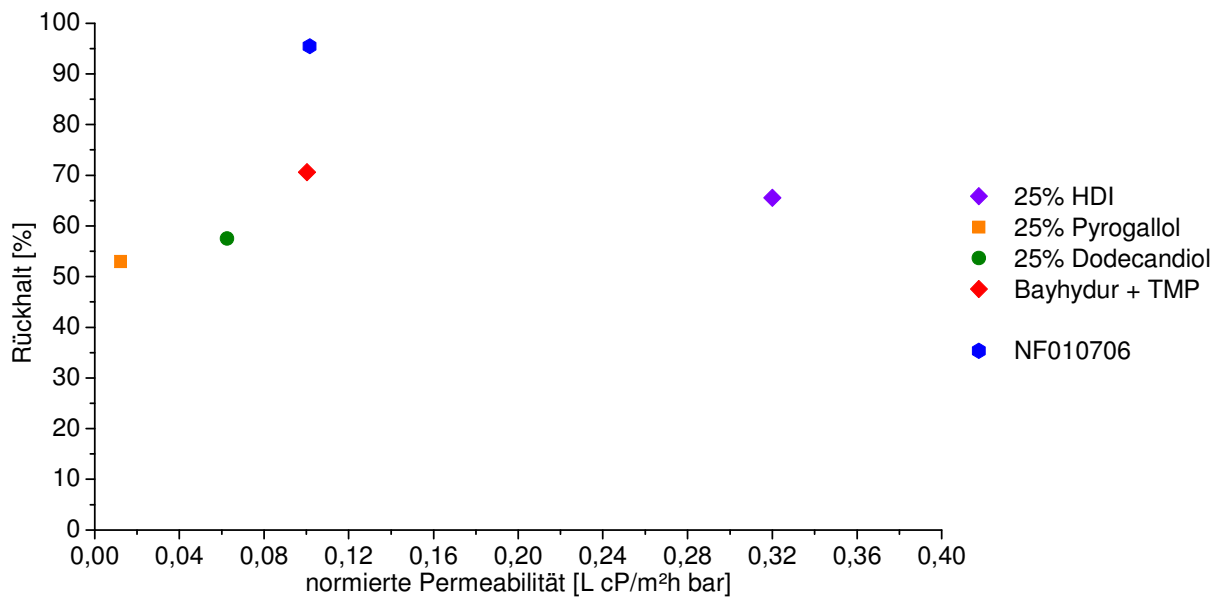


Abbildung 121: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethanen NF-Membranen mit einer kommerziellen Membran für die Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol.

In Hexan zeigte sich lediglich, dass die Membranen mit aliphatischen Monomeren eine höhere normierte Permeabilität haben. Ein Rückhalt konnte nicht festgestellt werden mit drei Ausnahmen, bei denen die Rückhalte nicht höher als 20% waren.

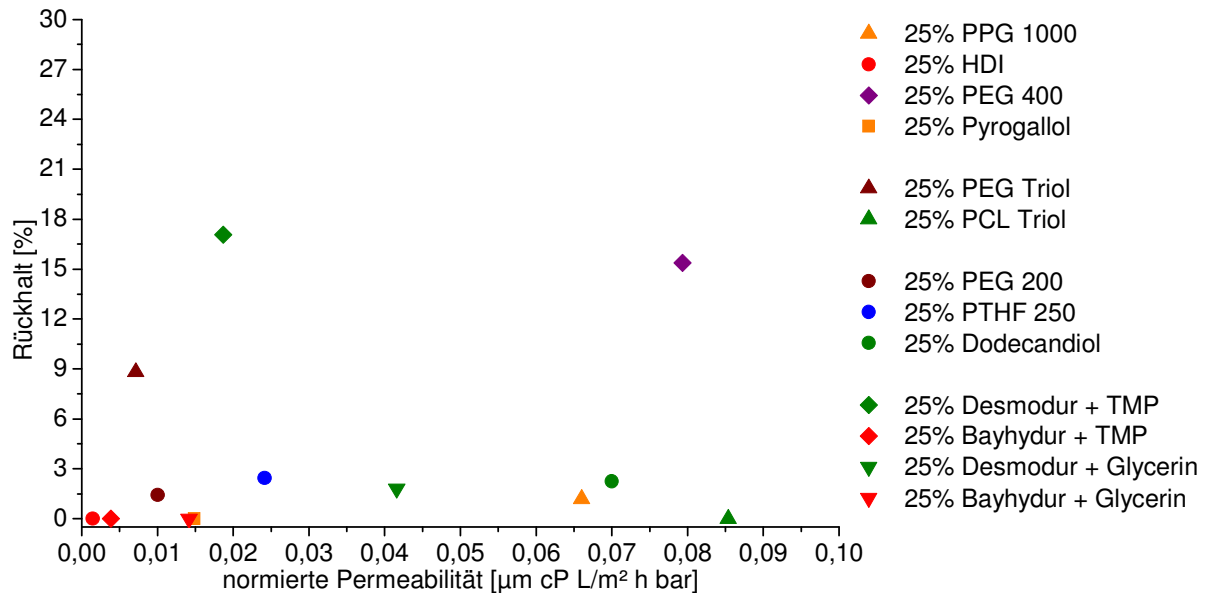


Abbildung 122: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethanen NF-Membranen, welche vermessen wurden mit Solvent Blue 35 in Hexan bei RT und 12 bar.

Die Membranen, die einen nennenswerten Rückhalt besaßen, haben zwar eine höhere Permeabilität, jedoch reichte ihr Rückhalt nicht ansatzweise an den Rückhalt der kommerziellen Membran heran. Aber auch die kommerzielle Membran erreicht keinen Rückhalt von 90%.

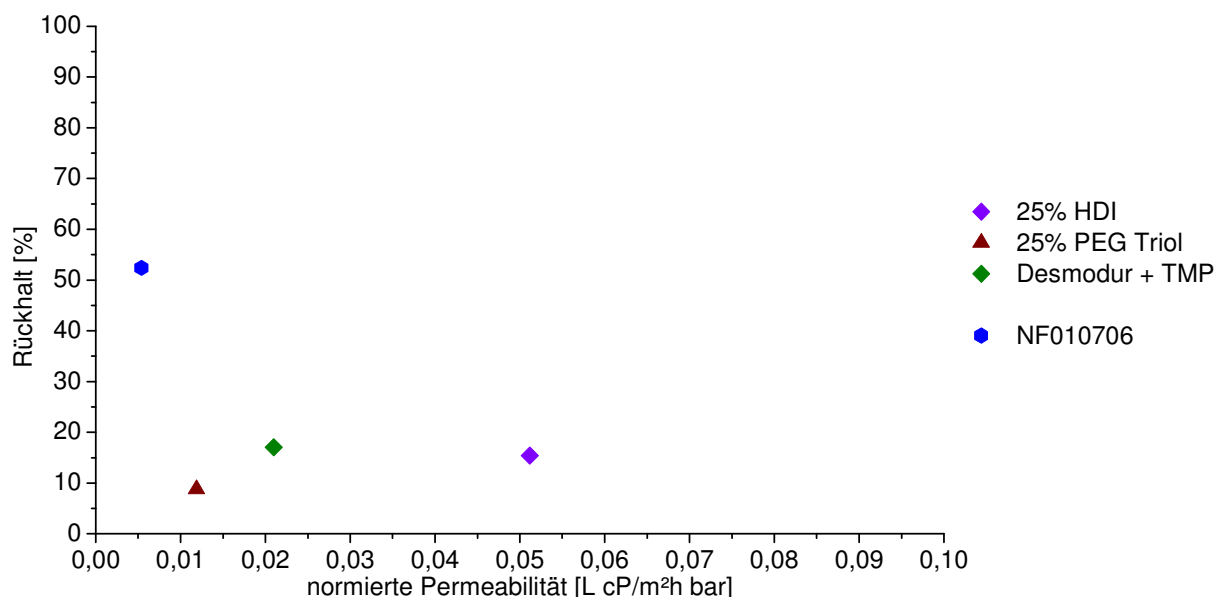


Abbildung 123: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für die Filtrationen von Solvent Blue 35 in Hexan.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Prozessparameter analysiert, die die Herstellung von Kompositmembranen mit Polyurethantrennschichten im großen Maßstab beeinflussen. Es wurden Einflussgrößen wie Reaktionstemperatur, Rakelzeitpunkt, Aushärtetemperatur und -zeit betrachtet. Die Reaktionstemperatur wurde durch Zugabe des eingesetzten Katalysators aufgrund der exothermen Polymerisation beeinflusst und damit der einhergehende Gelpunkt bzw. Rakelzeitpunkt verschoben. Wichtig in der Synthese von Polyurethanen war dabei die Dosiergenauigkeit des Katalysators, die schon bei kleineren Abweichungen von der Rezeptur zu signifikanten Verschiebungen der Gelpunkte führte. Für das Reaktorsystem konnte die Zugabe des Katalysators (gegenüber Experimenten im Labor) durch eine geeignete Verdünnung optimiert werden. Durch Variation des Rakelzeitpunktes konnte die Schichtdicke verändert werden, wobei ein zu früher oder zu später Rakelzeitpunkt zu einer inhomogenen Beschichtung führte. Unter Berücksichtigung und Regelung der Prozessparameter wurden Membranen sowohl im Labormaßstab als auch im Techniksmaßstab mit Hilfe eines Reaktors hergestellt.

Des Weiteren wurden Ultrafiltrationsmembranen, die als Trägermaterial dienten, und Porenfüller untersucht. Diese Experimente verdeutlichten, dass die PAN 400 Ultrafiltrationsmembran geeignet war, um Nanofiltrationsmembranen herzustellen. Der Porenfüller Tetralin neigte manchmal zur Fällung des gerakelten Polymers, so dass als Alternative das polare PEGDME 150 gewählt wurde. Mit Hilfe dieses Porenfüllers konnte eine Porenblockierung der Ultrafiltrationsmembran verhindert werden und eine erfolgreiche homogene Beschichtung erreicht werden. Um auch für niedrig viskose Rakellösungen dies zu gewährleisten, könnte ein höher viskoser Porenfüller eingesetzt werden wie zum Beispiel PEGDME 500 oder ein größeres Äquivalent. In dieser Arbeit wurden Schichtdicken bis zu 0,3 μm (und größer) realisiert. Der Einsatz einer Rakellösung mit mehr Lösungsmittelanteil könnte eine noch geringere Schichtdicke auf der Membran erzeugen, die folglich eine höhere Permeabilität besäße.

Die Veränderung der Aushärtebedingung bezüglich der Zeit und Temperatur führten zu gezielt modifizierten Membranen auf Basis von PPG 1000 mit unterschiedlichen Membranleistungen. Lange Aushärtezeiten und höhere Temperaturen führten zu einer dicht vernetzten Struktur, die die Permeabilität senkte und den Rückhalt verbesserte. Durch weitere Rheometermessungen konnte zusätzlich bewiesen werden,

dass eine höhere Viskosität bei den Polyurethanen vorlag, die mit einer höheren Temperatur ausgehärtet wurden. Dieses Ergebnis deutete auf eine andere Struktur hin und ließ auf Nebenreaktionen von Isocyanat zu Biuret oder Allophanat schließen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltete die erfolgreiche Herstellung von neuen Kompositmembranen auf Basis von vernetzten Polyurethanen für die organophile Nanofiltration. Die Membranen konnten gezielt maßgeschneidert werden, u.a. durch den Einsatz von verschiedenen Polyolen und Polyisocyanaten. Durch Verringerung der Molmasse der Polyole nahm der Rückhalt zu. Somit konnte bewiesen werden, dass der Rückhalt durch eine höhere Vernetzung gezielt gesteuert werden konnte. Der Einsatz von aliphatischen Polyolen konnte die Quellung der Membranen in unpolaren Lösungsmitteln steigern und in polaren verringern. Dieser Trend war umgekehrt bei der Verwendung von polaren Monomeren. Aus den experimentell ermittelten Quellungsdaten wurden erfolgreich die Hansenparameter berechnet. Mit Hilfe der Hansenparameter konnte der Rückhalt der resultierenden Membranen für zwei Farbstoffe in den vier Lösungsmitteln Ethanol, Toluol, 2-Propanol und Hexan erklärt werden. In Hexan konnten keine großen Rückhalte beobachtet werden, da sich die Hansenparameter der Polymere näher am Farbstoff Solvent Blue 35 befanden als zum Lösungsmittel. Generell konnte gezeigt werden, dass der Rückhalt abhängig von der Löslichkeit des Farbstoffs und des Lösungsmittels im Polymer ist. Somit konnte der Rückhalt und die Quellung des Polymers durch die Variation der Monomere reguliert werden. Der Fluss durch die Membran wurde durch die Quellung des Polymers und die Viskosität gesteuert. Diese Einflüsse könnten mit druckvariierter Messungen und XRD-Messungen für die Kristallinität^[61] noch genauer untersucht werden. Auch die Verteilung des Hartsegments im Polymer könnte durch Veränderung der freien Volumenelemente im Polymer zu Effekten im Stofftransport führen^[88]. Um Anomalien im Stofftransport noch genauer zu erklären, könnten die Oberflächenspannungen der Membranen betrachtet und mit Kontaktwinkelmessungen überprüft werden. Des Weiteren kann sich wie in der Literatur^[129] beschrieben bei zurückgehaltenen Farbstoffmolekülen die Konzentration des Farbstoffes an der Membranoberfläche erhöhen, wobei die Farbstoffe Komplexe mit sich selbst bilden können und den Rückhalt zusätzlich erhöhen. Um dies zu beweisen, könnten Filtrationsexperimente mit variierter Feedkonzentration durchgeführt werden. Durch diese Messungen würde ein besseres Verständnis für die Transportmechanismen erlangt werden.

Tabelle 51: Übersicht über die Modifizierungsmöglichkeiten von Polyurethanmembranen.

Möglichkeit	Rückhalt	Permeabilität
▪ Längere Aushärtezeit	+	-
▪ Höhere Aushärtetemperatur	+	
▪ Kleinere molare Masse des Polyols	+	-
▪ Vernetzungsgrad	+	-
▪ Unpolare Monomere	+	
▪ Vernetzerstruktur	+	-

Die neu entwickelten Membranen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit vier für die Industrie relevanten Lösungsmitteln (Ethanol, 2-Propanol, Toluol und Hexan) und zwei Farbstoffen vermessen. Die besten und konkurrenzfähigsten Membranleistungen wurden in Ethanol festgestellt. Für den industriellen Markt wären noch andere Lösungsmittel, wie Ethylacetat, Acetonitril, DMF und Aceton von Interesse. Für eine genauere Bestimmung MWCO-Kurven wären Polystyrole, Öle und *n*-Alkane interessant. In solchen Systemen würden diese entwickelten Membranen gute Membranleistungen erzielen.

Auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse könnten noch weitere Monomere oder Modifikationsmöglichkeiten getestet werden. Im Zusammenhang mit geladenen Farbmolekülen können Polyurethane mit Ionomen entwickelt werden, die Repulsion der Ionengruppen zum Farbstoffmolekül einen gesteigerten oder vollständigen Rückhalt mit geringerem Foulingverhalten zeigen. Diese Membranen wären auch für die wässrige Nanofiltration interessant. Mit Arcylatmonomeren könnten lineare Polyurethane hergestellt werden und in DMF / NMP als Rakellösung gelöst werden, um sie dann als Film oder auf einem Vlies weiterzuverarbeiten. Diese Polyurethane könnten dann gezielt mit einem Photoinitiator (z.B. Benzophenon) und einem Methacrylat vernetzt werden.

Die meisten kommerziellen Membranen besitzen eine integral anisotrope Struktur und ihre Eigenschaft ist vom Polymer sowie der Phaseninversion abhängig. Ein größeres Potential versprechen Dünnschichtkompositmembranen, da sie nicht von der Phaseninversion abhängig sind. Durch die Wahl eines noch besseren Trägermaterials könnte die Membranleistung der Kompositmembran optimiert werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Zapata, P. Nieuwenhuis, *Journal of Cleaner Production* **2010**, 18 (1), 14.
- [2] D. Bechert, M. Bruse, W. Hage, R. Meyer, *Naturwissenschaften* **2000**, 87 (4), 157.
- [3] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (2), 365.
- [4] A. Cano-Odena, P. Vandezande, D. Fournier, I. Vankelecom, *Chemistry - A European Journal* **2010**, 16 (3), 1061.
- [5] J. Geens, B. de Witte, B. van der Bruggen, *Separation Science and Technology* **2007**, 42 (11), 2435.
- [6] S. Darvishmanesh, T. Robberecht, P. Luis, B. Bruggen, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2011**, 88 (8), 1255-1261.
- [7] M. J. H. Snow, D. de Winter, J. Campbell, J. Wagner, *Proceedings of the 1st Symposium of the European Desalination Society 'Desalination for Europe'* **1996**, 105 (1–2), 57.
- [8] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed., Kluwer Academic, Dordrecht, Boston **1996**.
- [9] K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, *Journal of Membrane Science* **2011**, 370 (1–2), 1.
- [10] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (10), 4638.
- [11] P. Shao, R. Y. M. Huang, *Journal of Membrane Science* **2007**, 287 (2), 162.
- [12] O. Kedem, A. Katchalsky, *Biochimica et Biophysica Acta* **1958**, 27 (1), 229.
- [13] T. R. Noordman, J. A. Wesselingh, *Journal of Membrane Science* **2002**, 210 (2), 227.
- [14] W. R. Bowen, H. Mukhtar, *Journal of Membrane Science* **1996**, 112 (2), 263.
- [15] T. Matsuura, S. Sourirajan, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1981**, 20 (2), 273.
- [16] H. Niemi, S. Palosaari, *Journal of Membrane Science* **1994**, 91 (1–2), 111.
- [17] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, D. Bhattacharyya, *Journal of Membrane Science* **2001**, 189 (1), 1.
- [18] D. R. Paul, *Journal of Membrane Science* **2004**, 241 (2), 371.
- [19] J. G. A. Bitter, *Desalination* **1984**, 51 (1), 19.

- [20] J. Jegal, N.-W. Oh, K.-H. Lee, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77 (2), 347.
- [21] A. Kumar, D. Musale, *US6113794*, **1999**.
- [22] D. Musale, A. Kumar, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77 (8), 1782.
- [23] A. Boye, A. Grangeon, C. Guizard, *US5266207*, **1992**.
- [24] Y. Gao, A. M. S. de Jubera, B. J. Mariñas, J. S. Moore, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23 (5), 598.
- [25] E. A. Jackson, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **2010**, 4 (7), 3548.
- [26] P. Zavala-Rivera, V. Nguyen, M. E. Calvo, H. Miguez, *Nature Materials* **2011**, 11 (1), 53.
- [27] N. A. Mohamed, *Polymer* **1997**, 38 (18), 4705.
- [28] K. C. Gupta, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66 (4), 643.
- [29] S. Konagaya, M. Tokai, H. Kuzumoto, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 80 (4), 505.
- [30] J. Huang, Q. Guo, H. Ohya, J. Fang, *Journal of Membrane Science* **1998**, 144 (1–2), 1.
- [31] M. L. Yeow, Y. Liu, K. Li, *Journal of Membrane Science* **2005**, 258 (1–2), 16.
- [32] G. R. Daisley, F. C. Ferreira, L. G. Peeva, A. G. Livingston, *Journal of Membrane Science* **2006**, 268 (1), 20.
- [33] M. Pasternak, *US5234579*, **1991**.
- [34] L. S. White, *US6180008*, **1998**.
- [35] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, N. Weyens, I. F. J. Vankelecom, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2009**, 11 (2), 243.
- [36] K. Vanherck, G. Koeckelberghs, I. F. J. Vankelecom, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38 (6), 874.
- [37] Y. See Toh, F. Lim, A. Livingston, *Journal of Membrane Science* **2007**, 301 (1–2), 3.
- [38] S. M. Dutczak, F. P. Cuperus, M. Wessling, D. F. Stamatialis, *Separation and Purification Technology* **2013**, 102 (1), 142.
- [39] J. Wang, Z. Yue, J. S. Ince, J. Economy, *Journal of Membrane Science* **2006**, 286 (1–2), 333.
- [40] H.-G. Hicke, G. Malsch, M. Ulbricht, M. Becker, *Journal of Membrane Science* **2002**, 198 (2), 187.
- [41] C. Linder, M. Perry, M. Nemas, R. Katraró, *US5039421*, **1989**.

- [42] J. G. A. Bitter, J. P. Haan, H. C. Rijkens, *4,748,288*, **1986**.
- [43] S. Aerts, M. Bryjak, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Journal of Membrane Science* **2006**, 275 (1–2), 212.
- [44] M. Pasternak, *US5093002*, **1991**.
- [45] A. Iwama, K. Tasaka, Y. Kazuse, *US4618534*, **1984**.
- [46] M. Schmidt, K.-V. Peinemann, N. Scharnagl, *WO/1996/027430*, **1996**.
- [47] C. Linder, M. Perry, M. Nemas, *5,151,182*, **1991**.
- [48] A. V. Volkov, D. F. Stamatialis, V. V. Volkov, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2006**, 281 (1–2), 351.
- [49] J. Stejskal and R. G. Gilbert, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, 74 (5), 857.
- [50] X. X. Loh, M. Sairam, A. G. Livingston, K. Li, *Chem. Commun.* **2008** (47), 6324.
- [51] X. X. Loh, M. Sairam, A. G. Livingston, K. Li, *Journal of Membrane Science* **2009**, 326 (2), 635.
- [52] M. Sairam, X. X. Loh, K. Li, A. G. Livingston, *Journal of Membrane Science* **2010**, 349 (1–2), 123.
- [53] S. Darvishmanesh, F. Tasselli, E. Drioli, B. van der Bruggen, *Journal of Membrane Science* **2011**, 379 (1–2), 60.
- [54] X. Li, S. Aldea, P. Vandezande, I. Vankelecom, *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (12), 3876.
- [55] P. Ahmadiannamini, X. Li, N. Joseph, I. Vankelecom, *Journal of Membrane Science* **2012**, 394–395 (1), 98.
- [56] Evonik Industries, *DuraMem - Organic Solvent Nanofiltration Membranes*, <http://duramem.evonik.com> **2013**.
- [57] J. Geens, K. Boussu, C. Vandecasteele, B. van der Bruggen, *Journal of Membrane Science* **2006**, 281 (1–2), 139.
- [58] R. van Maris, *Journal of Cellular Plastics* **2005**, 41 (4), 305.
- [59] C. D. Eisenbach, A. Ribbe, C. Günter, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15 (5), 395.
- [60] G. Oertel, L. Abele, *Polyurethane handbook: Chemistry, raw materials, processing, application, properties*, 2nd ed., Hanser; Hanser/Gardner [distributor], Munich, New York, Cincinnati **1994**.
- [61] F. E. Gould, E. K. Morgan, S. D. Reduker, *US4810582*, **1988**.
- [62] K. Stokes, K. Cobian, *Biomaterials* **1982**, 3 (4), 225.

- [63] R. E. Wilfong, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1961**, 54 (160), 385.
- [64] V. Melnig, M. Apostu, V. Tura, C. Ciobanu, *Journal of Membrane Science* **2005**, 267 (1-2), 58.
- [65] S. Ramesh, K. Tharanikkarasu, G. N. Mahesh, G. Radhakrishnan, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1998**, 38 (3), 481.
- [66] D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby, J. Runt, *Macromolecules* **2008**, 41 (15), 5723.
- [67] S. B. Lin, T. A. Speckhard, S. L. Cooper, *Chemical Engineering Communications* **1984**, 30 (3-5), 251.
- [68] C. W. Park, S. M. Cho, B. K. Kim, *Reactive and Functional Polymers* **2006**, 66 (6), 585.
- [69] M. Bock, J. Pedain, W. Uerdingen, *US4324879*, **1980**.
- [70] D. Fournier, F. Du Prez, *Macromolecules* **2008**, 41 (13), 4622.
- [71] I. V. Khudyakov, D. R. Zopf, N. J. Turro, *Designed Monomers & Polymers* **2009**, 12 (4), 279.
- [72] G. Baatz, M. Dahm, K. Triebeneck, *US4120518*, **1977**.
- [73] U. Paiphansiri, J. Dausend, V. Mailänder, K. Landfester, *Macromolecular Bioscience* **2009**, 9 (6), 575.
- [74] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch: Mit 34 Tabellen*, 3rd ed., Hanser, München [u.a.] **2006**.
- [75] G. Breckle, *EP2189083 B1*, **2009**.
- [76] R. Pöppel, *EP1916358 A2*, **2007**.
- [77] H.-D. Brandt, R. Dhein, K. Hildenbrand, R. Stöcker, *EP0597359A1*, **1993**.
- [78] G. Lehnert, W. Reichmann, *EP0021004 B1*, **1980**.
- [79] S. Nakagawa, Y. Ohbuchi, *EP0383596 A1*, **1989**.
- [80] S. Kobayashi, K. Sasagawa, Y. Kanemura, *US5306799*, **1993**.
- [81] X. Jiang, J. Ding, A. Kumar, *Journal of Membrane Science* **2008**, 323 (2), 371.
- [82] K. Madhavan, B. Reddy, *Journal of Membrane Science* **2009**, 342 (1-2), 291.
- [83] M. A. Semsarzadeh, B. Ghalei, *Journal of Membrane Science* **2013**, 432 (1), 115.
- [84] M. Liu, S. Yu, J. Tao, C. Gao, *Journal of Membrane Science* **2008**, 325 (2), 947.

- [85] A. Wolinska-Grabczyk, J. Muszynski, A. Jankowski, *Chemical Papers* **2000**, 54 (6a), 389.
- [86] A. Wolinska-Grabczyk, *Macromolecular Symposia* **2002**, 188 (1), 117.
- [87] A. Wolińska-Grabczyk, *Journal of Membrane Science* **2006**, 282 (1-2), 225.
- [88] A. Wolińska-Grabczyk, *Polymer* **2004**, 45 (13), 4391.
- [89] A. Wolińska-Grabczyk, *Journal of Membrane Science* **2007**, 302 (1-2), 59.
- [90] J. Muszyński, A. Wolińska-Grabczyk, P. Penczek, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (10), 1615.
- [91] K. Kusakabe, S. Yoneshige, S. Morooka, *Journal of Membrane Science* **1998**, 149 (1), 29.
- [92] Y. Bai, J. Qian, C. Zhang, L. Zhang, *Journal of Membrane Science* **2008**, 325 (2), 932.
- [93] A. Jonquière, D. Roizard, P. Lochon, *Journal of Membrane Science* **1996**, 118 (1), 73.
- [94] K. Hildenbrand, R. Dhein, W. Meister, D. Nerger, *EP0398093 A2*, **1990**.
- [95] C.-t. Zhao, M. N. de Pinho, *Polymer* **1999**, 40 (22), 6089.
- [96] E. Florian, M. Modesti, M. Ulbricht, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 (14), 4891.
- [97] J. Braatz, D. Miller, *US5431817*, **1993**.
- [98] Deutsches Institut für Normung, *Bindemittel für Beschichtungsstoffe - Isocyanatharze*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2007** (11909).
- [99] Deutsches Institut für Normung, *Determination of hydroxyl value - Part 2: Method with catalyst: Bestimmung der Hydroxylzahl*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2007** (53240-2).
- [100] Deutsches Institut für Normung, *Kunststoffe (Polyester) und Beschichtungsstoffe (Bindemittel) - Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtsäurezahl*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2006** (2114).
- [101] K. Fischer, *Angewandte Chemie* **1935**, 48 (26), 394.
- [102] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for chemists: An introduction*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge **2008**.
- [103] C. D. Han, *Rheology and processing of polymeric materials*, Oxford University Press, Oxford, New York **2007**.
- [104] *Das Rheologie Handbuch: Kapitel 8: Ozillationsversuche* **2007**.

- [105] C. M. Hansen, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1969**, 8 (1), 2.
- [106] C. M. Hansen, S. Abbott, H. Yamamoto, *Hansen Solubility Parameters in Practice*, Hansen-Solubility.com **2008**.
- [107] G. Falkenstein, L. Mampel, O. Volkert, *US4156064*, **1975**.
- [108] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3rd ed., Farbe- und Lack-Edition, Vincentz Network, Hannover **2010**.
- [109] V. E. Müller, H. Thomas, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1973**, 34 (1), 111.
- [110] B. Fernandez d'Arlas, P. Stefani, I. Mondragon, A. Eceiza, *Thermochimica Acta* **2007**, 459 (1-2), 94.
- [111] K. M. Persson, V. Gekas, G. Trägårdh, *Journal of Membrane Science* **1995**, 100 (2), 155.
- [112] R. Shukla, M. Cheryan, *Separation Science and Technology* **2003**, 38 (7), 1533.
- [113] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *Journal of Membrane Science* **1981**, 8 (3), 233.
- [114] B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde, D. Zuckerbrod, *US5547551*, **1995**.
- [115] L. I. Majoros, M. W. M. Fijten, N. Haucourt, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48 (3), 570.
- [116] F. Dimier, N. Sbirrazzuoli, B. Vergnes, M. Vincent, *Polymer Engineering and Science* **2004**, 44 (3), 518.
- [117] K. Dušek, *Polymer Bulletin* **1987**, 17 (5), 481-488.
- [118] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (9), 1215.
- [119] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: A user's handbook*, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton **2007**.
- [120] O. Föllinger, F. Dörrscheidt, *Regelungstechnik: Einführung in die Methoden und ihre Anwendung*, 10th ed., Studium, Hüthig, Heidelberg [u.a.] **2008**.
- [121] S. Zeidler, U. Kätzel, P. Kreis, *Journal of Membrane Science* **2013**, 429 (0), 295.
- [122] A. Dobrak-Van Berlo, I. F. J. Vankelecom, B. van der Bruggen, *Journal of Membrane Science* **2011**, 374 (1-2), 138.

- [123] L. E. Gevers, K. de Smet, I. F. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Journal of Membrane Science* **2006**, 274 (1-2), 173.
- [124] Q. Li, M. Elimelech, *Environmental Science & Technology* **2004**, 38 (17), 4683.
- [125] A. Asatekin, E. A. Olivetti, A. M. Mayes, *Journal of Membrane Science* **2009**, 332 (1-2), 6.
- [126] N. Stafie, D. F. Stamatialis, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2004**, 228 (1), 103.
- [127] E. Tarleton, J. Robinson, C. Millington, A. Nijmeijer, *Journal of Membrane Science* **2005**, 252 (1-2), 123.
- [128] E. Tarleton, J. Robinson, M. Salman, *Journal of Membrane Science* **2006**, 280 (1-2), 442.
- [129] D. Xu, D. Neckers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1987**, 40 (2-3), 361.
- [130] L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang, *Macromolecules* **1997**, 30 (15), 4405.

8 Anhang

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mechanismen der katalysierten Polyurethanreaktion ^[58]	16
Abbildung 2: Schematische Primärstruktur (oben) und Superstruktur (unten links) von Polyurethanen ^[60]	17
Abbildung 3: Zustandsformen der Polyurethane ^[74]	21
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Kompositmembran.	26
Abbildung 5: Einteilung der zu verwendenden Lösungsmittel in Gruppen.	27
Abbildung 6: Bestimmung der Funktionalität mittels ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz) von Voranat M600 in CDCl ₃	31
Abbildung 7: Bestimmung der Funktionalität mittels ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz) von Desmodur N3600 in CDCl ₃	32
Abbildung 8: Bestimmung der Funktionalität mittels ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz) von Bayhydur 304 in CDCl ₃	32
Abbildung 9: Schematischer Aufbau von Rheometern. Kegel-Platte, Couette, Mooney und Doppel-Spalt (von links nach rechts) ^[102]	38
Abbildung 10: Reaktor für die Synthesen von Polyurethanen.	42
Abbildung 11: Herstellungsablauf eines Polyurethanfilmes.	43
Abbildung 12: Grafische Auswertung der Schichtdicke von Polyurethan.	47
Abbildung 13: Exemplarische UV-Vis-Spektren von Rose Bengal in Ethanol (0,001 g/L bis 0,1 g/L)	48
Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer „Dead-End“-Filtrationszelle.	49
Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Testzelle mit Magnetrührer in kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage.	51
Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Testzelle ohne Magnetrührer in kontinuierlichen Nanofiltrationsanlage.	51
Abbildung 17: Strukturformel von verwendeten Monomeren für PU-001 und PU-002.	53
Abbildung 18: Viskositätsmessung bei einer Reaktionstemperatur von 52 °C der Ausgangsrezeptur PU-001A.	53
Abbildung 19: Viskositätsmessungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen von PU-001A.	55
Abbildung 20: Viskositätsverlauf der Komposition PU-002A bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.	56

Abbildung 21: Vergleich der Gelpunkte im Rheometer und im Glaskolben ($T_R = 50$ °C).	58
Abbildung 22: Temperaturverläufe nach Zugabe des Katalysators im Vergleich der Temperiertemperatur (Umgebungstemperatur/Temperierflüssigkeit) und der gemessenen Temperatur (Istwert).	59
Abbildung 23: Variation der Rakelzeitpunkte und deren Einflüsse auf die Schichtdicke.	61
Abbildung 24: Vergleich der Quellungen von unterschiedlich dicken PU-Filmen aus 50 % PPG 726.	61
Abbildung 25: REM-Bilder der Ultrafiltrationsmembranen im Querschnitt und in der Oberflächenansicht.	63
Abbildung 26: Viskositätsnormierte Permeabilitäten von PAN 400 Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.	65
Abbildung 27: Viskositätsnormierte Permeabilitäten von PAN 10 Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.	66
Abbildung 28: Viskositätsnormierte Permeabilitäten der MPF-U20S Membranen, die in einer „Dead-End“-Filtrationszelle mit verschiedenen Lösungsmitteln und Drücken bei Raumtemperatur vermessen wurden.	67
Abbildung 29: Schematische Darstellung des Lösungsmiteleinflusses auf die Membran. Der Porenradius einer Membran im trockenen Zustand (links) ist größer als der Radius einer Membran im gequollenen Zustand.	67
Abbildung 30: Druckabfall im Poren-Fluss-Model entlang des Membranquerschnitts ($p = \text{Druck}$).	68
Abbildung 31: Vergleich der drei untersuchten Membranen auf ihre normieren Permeabilitäten bei 6 bar.	68
Abbildung 32: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von PAN 400 mit der relativen Energiedifferenz (RED).	69
Abbildung 33: REM-Bilder einer MPF-U20S von Koch Membrane Systems (links) mit einer Permeabilität von 7,5 L/m ² hbar in 2-Propanol und eine hergestellte Polyurethan Nanofiltrationsmembran (PU-001) mit einer MPF-U20S Membran (rechts) 0,3 L/m ² hbar in 2-Propanol. Alle Flussmessungen wurde bei 6 bar und RT durchgeführt.	72

Abbildung 34: REM-Bilder von sechs verschiedenen Nanofiltrationsmembranen auf Basis von PU-001 (A-F) mit Angabe der selektive Trennschichtdicke, die mit unterschiedlichen Stützmembranen, Porenfüller und Aushärtezeiten hergestellt wurden (vgl. Tabelle 24).	74
Abbildung 35: Hansenparameter von Lösungsmitteln, Porenfüllern und Polyurethan.	75
Abbildung 36: Korrelation der Permeabilität von 2-Propanol mit der Trennschichtdicke.....	76
Abbildung 37: Transportwiderstände der hergestellten Membranen unter verschiedenen Bedingungen bei Verwendung des Lösungsmittel 2-Propanol in der kontinuierlichen NF-Anlage.....	77
Abbildung 38: Diagramm der Hansenparameter von Komponenten und Lösungsmitteln.	80
Abbildung 39: Vergleich der Gelpunkte in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur...	81
Abbildung 40: Strukturformeln der verwendeten Monomere von PU-001 bis PU-014.	81
Abbildung 41: Bilder der hergestellten Polyurethane in Ethylacetat und in THF. Rezepturen mit der Notation A wurden in Ethylacetat durchgeführt und Rezepturen mit der Notation B in THF. Polymere in Ethylacetat fielen aus, wogegen in THF ein weiches Polymer erhalten wurde.....	84
Abbildung 42: Rheometermessungen zur Untersuchung der Aushärtebedingungen am Beispiel von PU-001. Die Reaktion wurde für die ersten 20 Minuten bei 50 °C durchgeführt und dann bei der jeweiligen Aushärtetemperatur fortgeführt.	87
Abbildung 43: Langzeitmessungen bezüglich der Aushärtebedingungen am Beispiel von PU-001.....	88
Abbildung 44: IR-Spektrenvergleich von Voranol (PPG 1000) und dem Ethanol-Extrakt eines PU-Films, der bei 40 °C und 1,5 h ausgehärtet wurde.....	89
Abbildung 45: ATR-FTIR-Spektrum eines Polyurethanfilms ausgehärtet bei 40 °C für 1,5 h.....	90
Abbildung 46: Quellungsdaten von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen auf Basis von PU001. Die durchschnittliche Schichtdicke beträgt 40 µm.	91
Abbildung 47: Hansenparameter von Polyurethane, die bei 40 °C (links) und 60 °C (rechts) ausgehärtet sind in einer Sphäre dargestellt. Blaue Kugeln sind	

Lösungsmittel, die in der Sphäre sind, und rote Quadrate sind diejenigen, die außerhalb der Sphäre liegen.	93
Abbildung 48: Filtrationsmessungen von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanmembranen bei 12 bar und Raumtemperatur mit Erythrosin B (880 Da) in 2-Propanol und Ethylacetat.	94
Abbildung 49: Temperaturverlauf während der Synthese im Reaktor. Die Zugabe des Katalysators erfolgte bei 40 min.	96
Abbildung 50: Permeabilitäten von Ethanol durch zwei exemplarisch im Reaktor hergestellten Membranen bei 23 bar und 20 °C.	97
Abbildung 51: Rückhalt von Rose Bengal in Ethanol der mit Hilfe des Reaktors hergestellten Membranen bei 23 bar und 20 °C.	98
Abbildung 52: Druckabhängige Messungen in Ethanol mit verschiedenen Membranen.	100
Abbildung 53: Druckabhängige Messungen in Toluol mit verschiedenen Membranen.	100
Abbildung 54: Übersicht von normierten Permeabilitäten der Lösungsmittel und Farblösungen durch Polyurethanmembranen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten.	101
Abbildung 55: Strukturformeln der verwendeten Monomere in diesem Kapitel.	102
Abbildung 56: Volumetrische Quellung von PU-Filmen in Variation der Molmassen von PPGs.	103
Abbildung 57: Volumetrische Quellungen der Polyurethane mit PPG 726.	104
Abbildung 58: Volumetrische Quellungen der Polyurethane mit PPG 437.	104
Abbildung 59: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit unterschiedlichen Molmassen der Polyole mit Glycerin.	105
Abbildung 60: Vergleich von Filtrationen mit Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol, die im „Dead-End“-Filtrationssetup (12 bar, RT; mit dem Symbol ◆ gekennzeichnet) und kontinuierliche Anlage (23 bar, 20 °C; mit dem Symbol ■ gekennzeichnet) durchgeführt wurden.	107
Abbildung 61: Strukturformel der verwendeten Monomere für die Kompositionen PU-001, PU-008, PU-009, PU-012.	109
Abbildung 62: ATR-FTIR-Spektren der Polyole PEG 400 und Pyrogallol.	110
Abbildung 63: ATR-FTIR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit verschiedenen Monomeren.	111

Abbildung 64: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit verschiedenen Monomeren.	112
Abbildung 65: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).	114
Abbildung 66: Strukturformeln von den verwendeten Monomeren der Kompositionen PU-001, PU-015 und PU-016.	115
Abbildung 67: ATR-FTIR-Spektren der Triole.	116
Abbildung 68: ATR-FTIR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit verschiedenen Triolen.	116
Abbildung 69: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit verschiedenen Triolen.	117
Abbildung 70: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triolen für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).	119
Abbildung 71: Strukturformeln der verwendeten Monomere von den Kompositionen PU-017, PU-018 und PU-019.	120
Abbildung 72: ATR-FTIR-Spektren der drei kurzkettigen Diole.	121
Abbildung 73: IR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit kurzkettigen Diolen.	121
Abbildung 74: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit kurzkettigen Diolen.	122
Abbildung 75: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen für Filtrationen von 0,02 g/L Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).	124
Abbildung 76: Strukturformeln der verwendeten Monomere in den Kompositionen PU-024 bis PU-027.	125
Abbildung 77: ATR-FTIR-Spektren der Isocyanate.	126
Abbildung 78: IR-Spektrenvergleich der Polyurethanfilme mit aliphatischen Isocyanaten.	126
Abbildung 79: Vergleich der Quellungen von Polyurethanen mit aliphatischen Isocyanaten.	127

Abbildung 80: Membranleistung von Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar bzw. Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol (20 °C und 23 bar) und Hexan (RT und 12 bar).	129
Abbildung 81: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Oberflächenspannung von Lösungsmitteln.....	130
Abbildung 82: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit dem molaren Volumen des jeweiligen Lösungsmittels.	131
Abbildung 83: Korrelation der Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Viskosität der Lösungsmittel.	131
Abbildung 84: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit der Oberflächenspannung von Lösungsmittel.	132
Abbildung 85: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen basierend auf Diolen mit dem molaren Volumen des jeweiligen Lösungsmittels.	132
Abbildung 86: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit den Abständen der Hansenparameter der Lösungsmittel zum Polymer.....	133
Abbildung 87: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit den Abständen der Hansenparameter im Hansenraum vom Polymer zum Lösungsmittel.....	134
Abbildung 88: Korrelation der viskositätsnormierten Permeabilität von Polyurethanmembranen mit der volumetrischen Quellung der Polymere.....	135
Abbildung 89: Normierte Permeabilität von Polyurethanmembranen, die in der „Dead-End“-Filtrationsanlage mit Rose Bengal (1018 Da) in Ethanol bei RT und 12 bar (mit dem Symbol ◆ gekennzeichnet) und in der Nanofiltrationsanlage mit Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden (mit dem Symbol ■ gekennzeichnet), korreliert mit der volumetrischen Quellung der Polyurethanfilme auf Basis von verschiedenen großen Polyolen in Ethanol.....	137
Abbildung 90: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit variierten Monomeren.	139
Abbildung 91: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit Triolen.	140

Abbildung 92: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit Diolen.....	141
Abbildung 93: Korrelation der normierten Permeabilitäten mit den volumetrischen Quellungsdaten der Kompositionen mit aliphatischen Isocyanaten.....	143
Abbildung 94: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Ethanol.	144
Abbildung 95: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in 2-Propanol.....	145
Abbildung 96: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Toluol.....	146
Abbildung 97: Korrelation der normierten Permeabilität mit der volumetrischen Quellung in Hexan.	146
Abbildung 98: Korrelation der Rückhaltwerte mit der volumetrischen Quellung von Polyurethanmembran.	148
Abbildung 99: Korrelation der Rückhaltwerte mit dem molarem Volumenverhältnis vom Farbstoff und Lösungsmittel bzw. der volumetrischen Quellung von Polyurethanmembran.	148
Abbildung 100: Abstände der summarischen Löslichkeitsparameter der Polymere zu denen der Farbstoffen und der Lösungsmitteln.	149
Abbildung 101: Korrelation der Rückhalte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von Farbstoff und Lösungsmittel des jeweils betrachteten Systems.	150
Abbildung 102: Rückhalt der Polyurethanmembranen für Rose Bengal auf Basis von verschieden großen Polyolen korreliert mit der volumetrischen Quellung vermessen bei 20 °C und 23 bar.....	151
Abbildung 103: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren in Ethanol und 2-Propanol (bei 20 °C und 23 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungsdaten.....	152
Abbildung 104: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Monomeren in Toluol (bei 20 °C und 23 bar) und Hexan (bei RT und 12 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungsdaten.....	153
Abbildung 105: Korrelation der Rückhaltewerte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ und	

„Polymer + Lösungsmittel“ des jeweils betrachteten Systems für Polyurethan auf Basis von variierten Monomeren.	154
Abbildung 106: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triolen in Ethanol und 2-Propanol korreliert mit der volumetrischen Quellungen.	155
Abbildung 107: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus verschiedenen Triole in Toluol und Hexan korreliert mit der volumetrischen Quellungen.	155
Abbildung 108: Korrelation der Rückhalte zu dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von Triolen.	156
Abbildung 109: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.	157
Abbildung 110: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus kurzkettigen Diolen in Toluol bei 20 °C und 23 bar und Hexan bei RT und 12 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.....	158
Abbildung 111: Korrelation der Rückhalte zu dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von Diolen.	159
Abbildung 112: Rückhalt von Rose Bengal durch Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten in Ethanol und 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar korreliert mit den volumetrischen Quellungen.	160
Abbildung 113: Rückhalt von Solvent Blue 35 durch Polyurethanmembranen aus aliphatischen Isocyanaten in Toluol (bei 20 °C und 23 bar) und Hexan (bei RT und 12 bar) korreliert mit den volumetrischen Quellungen.	161
Abbildung 114: Korrelation der Rückhalte mit dem Quotienten der Löslichkeitsparameterabstände im Hansenraum von „Farbstoff + Polymer“ zu „Lösungsmittel + Polymer“ für Polyurethan auf Basis von aliphatischen Isocyanaten.	162
Abbildung 115: REM-Bilder der kommerziellen Membran von SOLSEP NF010706 zeigen Querschnittsaufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen (Bild A, B und C) und eine Aufnahme der Oberfläche (Bild D). Bild A: Selektive Membran (oben) und	

Stützmembran (unten). Bild B: Fingerstruktur der Membran. Bild C: selektive Trennschicht.	163
Abbildung 116: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche mit Rose Bengal in Ethanol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden.	164
Abbildung 117: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für Filtrationen von Rose Bengal in Ethanol.....	165
Abbildung 118: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche vermessen wurden mit Rose Bengal in 2-Propanol bei 20 °C und 23 bar..	165
Abbildung 119: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für Filtrationen von Rose Bengal in Isopropanol. ..	166
Abbildung 120: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen, welche mit Solvent Blue 35 in Toluol bei 20 °C und 23 bar vermessen wurden.	167
Abbildung 121: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethanen NF-Membranen mit einer kommerziellen Membran für die Filtrationen von Solvent Blue 35 in Toluol.	167
Abbildung 122: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethanen NF-Membranen, welche vermessen wurden mit Solvent Blue 35 in Hexan bei RT und 12 bar.	168
Abbildung 123: Vergleich der Membranleistungen von Polyurethan NF-Membranen mit kommerziellen Membranen für die Filtrationen von Solvent Blue 35 in Hexan.	168
Abbildung 124: UV-Vis-Spektren von Rose Bengal in 2-Propanol für verschiedene Konzentrationen.	193
Abbildung 125: UV-Vis-Spektren von Solvent Blue 23 in Toluol für verschiedene Konzentrationen.	193
Abbildung 126: UV-Vis-Spektren von Solvent Blue 23 in Hexan für verschiedene Konzentrationen.	194
Abbildung 127: UV-Vis-Spektren von Erythrosin B in Ethylacetat für verschiedene Konzentrationen.	194

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Trennaufgaben.	2
Tabelle 2: Mögliche Polymere für die organophile Nanofiltration als asymmetrische Membran (A) und Kompositmembran (TFC).	9
Tabelle 3: Die wichtigsten Polymere für die organophile Nanofiltration als asymmetrische Membran (A) und/oder Kompositmembran (TFC).	13
Tabelle 4: Übersicht über die Membranleistungen von organophilen Nanofiltrationsmembranen.....	14
Tabelle 5: Beispiele für Reaktionsmöglichkeiten von Isocyanaten (NCO).	17
Tabelle 6: Wichtige Reaktionen von Isocyanat und Urethan.	19
Tabelle 7: Übersicht von Polyurethanmembranen.....	25
Tabelle 8: NCO-Gehalt der verwendeten Isocyanate.	33
Tabelle 9: OH-Zahlen der verwendeten Polyole.....	35
Tabelle 10: Gemessenen Wassergehalte aller Komponenten.....	36
Tabelle 11: Überblick über Kompositionen (Teil 1). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.....	37
Tabelle 12: Überblick über Kompositionen (Teil 2). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.....	37
Tabelle 13: Überblick über Kompositionen (Teil 3). % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.....	38
Tabelle 14: Benotung der Quellungen.	45
Tabelle 15: Gewählte Wellenlänge [nm] bei der die Kalibration erfolgreich war ($R \geq 0,990$).	48
Tabelle 16: Zusammenfassung der Gelpunkte von PU-001A.....	54
Tabelle 17: Gelpunkte in Variation der Reaktionstemperatur von PU-001A.	55
Tabelle 18: Zusammenfassung der Gelpunkte der Rezeptur PU-002A.....	56
Tabelle 19: Variation der Prozessparameter des Rakelns und deren Auswirkung. ..	60
Tabelle 20: Spezifikationen von den Herstellern.....	63
Tabelle 21: Literaturdaten ^[112] und eigene Messung im „Dead-End“-Modus der SelRo MPF U20S.....	64
Tabelle 22: Übersicht über mögliche Porenfüller und deren Eigenschaften.	71
Tabelle 23: Vorbehandlung der MPF-U20S zum Austausch von Glycerin mit dem Porenfüller Tetralin.	72
Tabelle 24: Herstellungsparameter von Membranen auf Basis von PU-001.	73

Tabelle 25: Schichtdicken, Permeabilitätsdaten von Membranen auf Basis von PU-001.	75
Tabelle 26: Löslichkeitstest der Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln. ...	79
Tabelle 27: Weitere Hansenparameter von Monomeren im Vergleich zu THF.	80
Tabelle 28: Überblick über entwickelten Rezepturen (Teil 1). % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.	82
Tabelle 29: Überblick der Synthesen mit Gelpunkten und Eigenschaften der Polyurethane. In fett sind die nicht gewünschten Bedingungen oder Eigenschaften dargestellt.	83
Tabelle 30: Überblick über die entwickelten Rezepturen. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen. Alle Polyurethane sind weich und nicht porös.	85
Tabelle 31: Massenverluste von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen (PU-001).	88
Tabelle 32: Evaluierung der Quellungen von unterschiedlich ausgehärteten Polyurethanfilmen.	91
Tabelle 33: Berechnete Hansenparameter für unterschiedlich ausgehärtete Polyurethane.	92
Tabelle 34: Verwendete Komposition. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.	95
Tabelle 35: Kompositionen der Polyurethane in Variation der Molmassen der Polyole. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.	102
Tabelle 36: Benotung der Polyurethane nach der Stärke ihrer Quellung.	106
Tabelle 37: Berechnete Hansenparameter der Polyurethane mit verschiedenen Polyolgrößen nach Berechnungsmethode 1.	106
Tabelle 38: Berechnete Hansenparameter der Polyurethane mit verschiedenen Polyolgrößen nach Berechnungsmethode 2.	107
Tabelle 39: Kompositionen auf Basis von verschiedenen Monomeren. % entspricht dem molaren Anteil der funktionellen Gruppen.	109
Tabelle 40: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen Monomeren.	112
Tabelle 41: Trockene Schichtdicken (in μm) für die dargestellten Membranen mit variierten Monomeren, die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden. .	113
Tabelle 42: Kompositionen auf Basis von Triolen. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.	115

Tabelle 43: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen Triolen.	118
Tabelle 44: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit variierten Triolen in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.	118
Tabelle 45: Kompositionen auf Basis von kurzkettigen Diolen. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.....	120
Tabelle 46: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit verschiedenen kurzkettigen Diolen.	123
Tabelle 47: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit verschiedenen kurzkettigen Diolen in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.	123
Tabelle 48: Kompositionen auf Basis von aliphatischen Isocyanaten. % entspricht dem Molprozent der funktionellen Gruppen.....	125
Tabelle 49: HSP-Werte für die PU-Kompositionen mit aliphatischen Isocyanaten.	127
Tabelle 50: Trockene Schichtdicken für die dargestellten Membranen mit aliphatischen Isocyanaten in μm , die in den jeweiligen Lösungsmitteln vermessen wurden.....	128
Tabelle 51: Übersicht über die Modifizierungsmöglichkeiten von Polyurethanmembranen.	171
Tabelle 52: Rezepturen der entwickelten Polyurethane für 50 mL Reaktionslösung (Teil 1).	196
Tabelle 53: : Rezepturen der entwickelten Polyurethane für 50 mL Reaktionslösung (Teil 2).	197

8.3 Liste der Hansen Parameter

Chemikalie	δ_D	δ_P	δ_H	In dieser Arbeit berechnet
Aceton	15,5	10,4	7,0	Nein
Chloroform	17,8	3,1	5,7	Nein
Ethylacetat	15,8	5,3	7,2	Nein
Ethanol	15,8	8,8	19,4	Nein
2-Propanol	15,8	6,1	16,4	Nein
Toluol	18	1,4	2,0	Nein
Hexan	14,9	0,0	0,0	Nein
Solvent Blue 35	15,8	6,8	6,5	Ja
Rose Bengal	23,9	14,6	15,1	Ja
Glycerin	17,4	11,3	27,2	Nein
PPG 1000	16,0	4,7	0,0	Ja
PMDI	20,2	2,3	3,9	Ja
PEGDME 150	15,8	4,6	7,0	Ja
Tetralin	19,6	2,0	2,9	Nein
40 °C, 1,5 h	16,9	9,4	11,8	Ja
40 °C, 24 h	16,8	8,8	11,3	Ja
60 °C, 1,5 h	17,8	13,0	9,2	Ja
60 °C, 24 h	15,7	11,4	6,6	Ja
50% PPG 726	16,5	7,7	8,8	Ja
25% PPG 726	16,9	4,7	10,4	Ja
25% PPG 726 + Glycerin	16,9	4,7	10,4	Ja
50% PPG 437	15,5	11,5	11,6	Ja
25% PPG 437	16,5	9,1	12,3	Ja
25% PPG 437 + Glycerin	16,5	9,1	12,3	Ja
25% PPG 1000 + Glycerin	16,5	7,7	8,8	Ja
25% PPG 1000	16,6	7,8	8,8	Ja
25% PEG 400	15,7	15,1	11,3	Ja
25% HDI	17,7	13,0	9,2	Ja
25% Pyrogallol	17,2	12,6	12,2	Ja
25% PEG Triol	15,8	13,5	13,5	Ja
25% PPG 1000	16,6	7,8	8,8	Ja
25% PCL Triol	17,3	5,7	8,6	Ja
25% PEG 200	15,5	13,5	10,7	Ja
25% PTHF 250	15,5	13,5	10,7	Ja
25% Dodecandiol	16,7	9,2	3,9	Ja
Desmodur N3600 + TMP	16,9	5,0	10,2	Ja
Bayhydur 304 + TMP	17,7	19,3	3,3	Ja
Desmodur N3600 + Glycerin	15,3	6,3	8,0	Ja
Bayhydur 304 + Glycerin	16,5	6,9	11,0	Ja
NMP	18,0	12,3	7,2	Nein
DMF	17,4	13,7	11,3	Nein
Wasser	15,5	16,0	42,3	Nein
Acetonitril	15,3	18,0	6,1	Nein
THF	16,8	5,7	8,0	Nein
Methanol	14,7	12,3	22,3	Nein

8.4 Liste der verwendeten Materialien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	99,99%	VWR
Arcol Polyol 1070		Bayer
Bayhydur 304		Bayer
Brilliant Blue R	99%	Sigma-Aldrich
2-Butanon	99%	Sigma-Aldrich
Desmodur N3600		Bayer
Desmophen 1380 BT		Bayer
Diethylenglycol	99,5%	Fluka
Di- <i>n</i> -butylamin	99%	Arcos Organics
<i>N,N</i> -Dimethyl-cyclohexylamin	99%	Fluka
Dimethylformamid	99,99%	Sigma-Aldrich
Dodecandiol	99%	Fluka
Erythrosin B	95%	Sigma-Aldrich
Essigsäureanhydrid	99,5%	Riedel-de-Häen
Ethanol	99,99%	VWR
Ethylacetat	99,99%	VWR
Glycerin, wasserfrei	99,99%	Sigma-Aldrich
Hexamethylendiisocyanat	99%	Arcos Organics
Hexan	99,99%	VWR
Hydranal Composite 5		Riedel-de-Häen
Hydroquinon	99%	Arcos Organics
Isophorondiisocyanat	98%	Sigma-Aldrich
0,5 M Kaliumhydroxid in vergällten Ethanol 80%		AppliChem
0,5 M Kaliumhydroxid in Methanol		Fluka
Methanol	99,99%	VWR
4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanat)	90%	Sigma-Aldrich
NMP	99,99%	Emplura
Polycaprolacton Triol 900		Sigma-Aldrich
Polyethylenglycol 200		Fischer Scientific
Polyethylenglycol 400		Arcos Organics
Polyethylenglycol Triol 1000		Sigma-Aldrich
Polytetrahydrofuran 250		Sigma-Aldrich
Polyethylenglycoldimethylether 150		Fluka
2-Propanol	99,99%	VWR
Pyridin	99,8%	Sigma-Aldrich
Pyrogallol	99%	Arcos Organics
Rose Bengal	94%	Sigma-Aldrich
1 M Salzsäure		Waldeck
Scharlach Red	96%	Fluka
Solvent Blue 35	98%	Sigma-Aldrich
Tetralin	98%	Arcos Organics
Tetrahydrofuran	99,99%	Fluka
1,1,1-Tri(hydroxymethyl)propan	98%	Sigma-Aldrich
Toluol	99,99%	VWR
Victoria Blue	80%	Sigma-Aldrich
Voranat M600		Brenntag
Voranol CP1055 (PPG 1000)		Brenntag
<i>m</i> -Xylol	99%	Sigma-Aldrich

8.5 Zusätzliche Spektren, Daten und Rezepturprotokolle

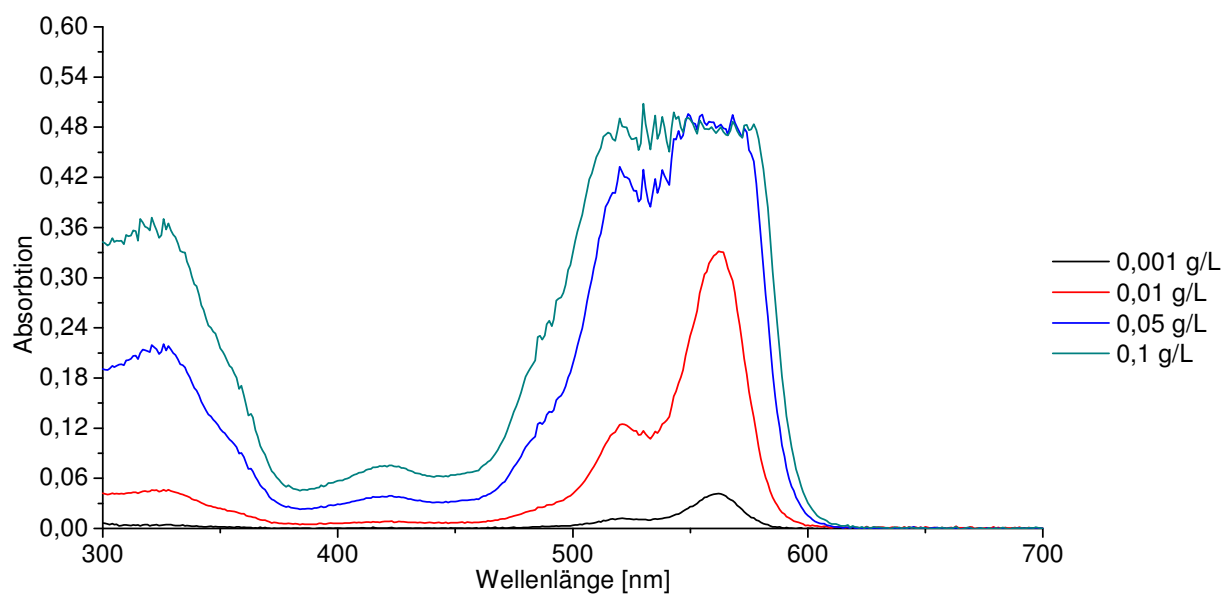


Abbildung 124: UV-Vis-Spektren von Rose Bengal in 2-Propanol für verschiedene Konzentrationen.

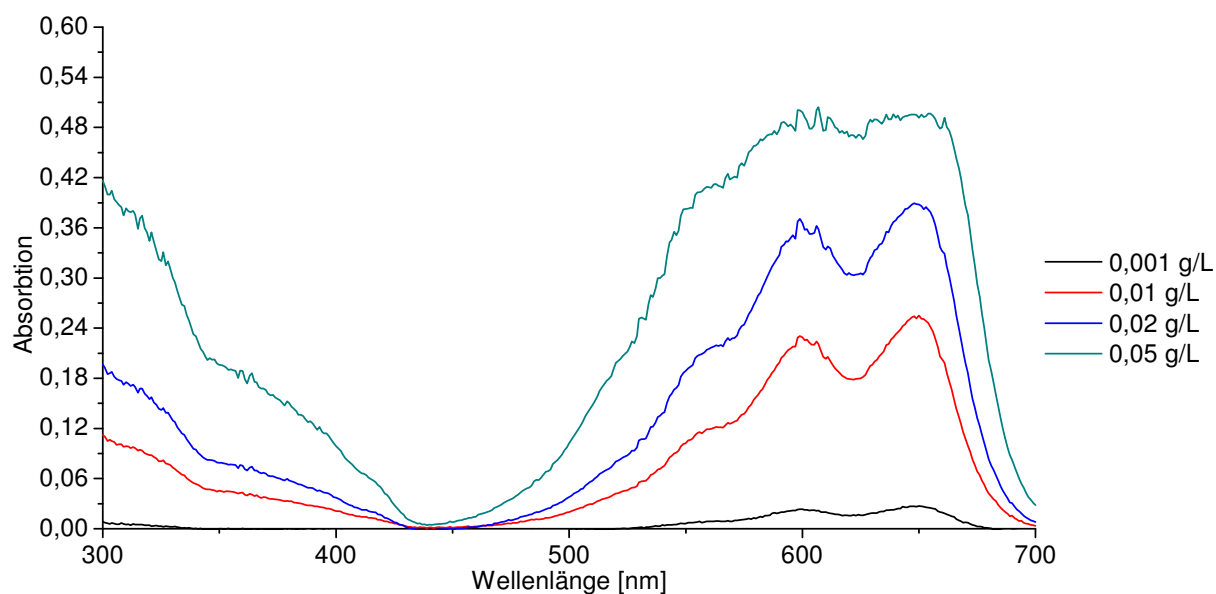


Abbildung 125: UV-Vis-Spektren von Solvent Blue 23 in Toluol für verschiedene Konzentrationen.

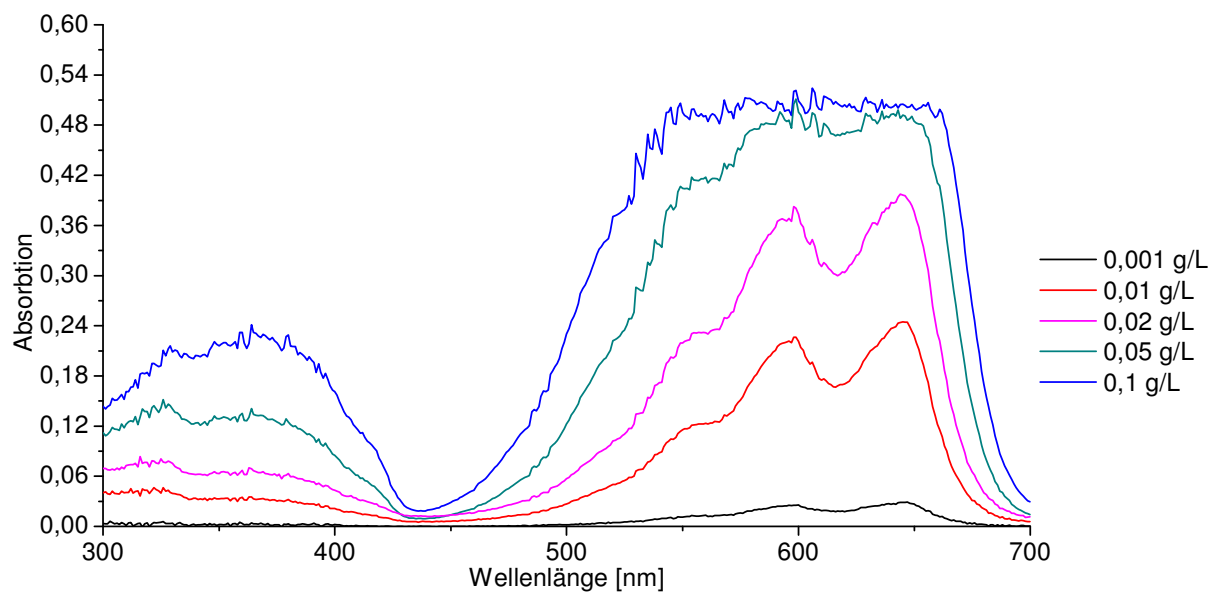


Abbildung 126: UV-Vis-Spektren von Solvent Blue 23 in Hexan für verschiedene Konzentrationen.

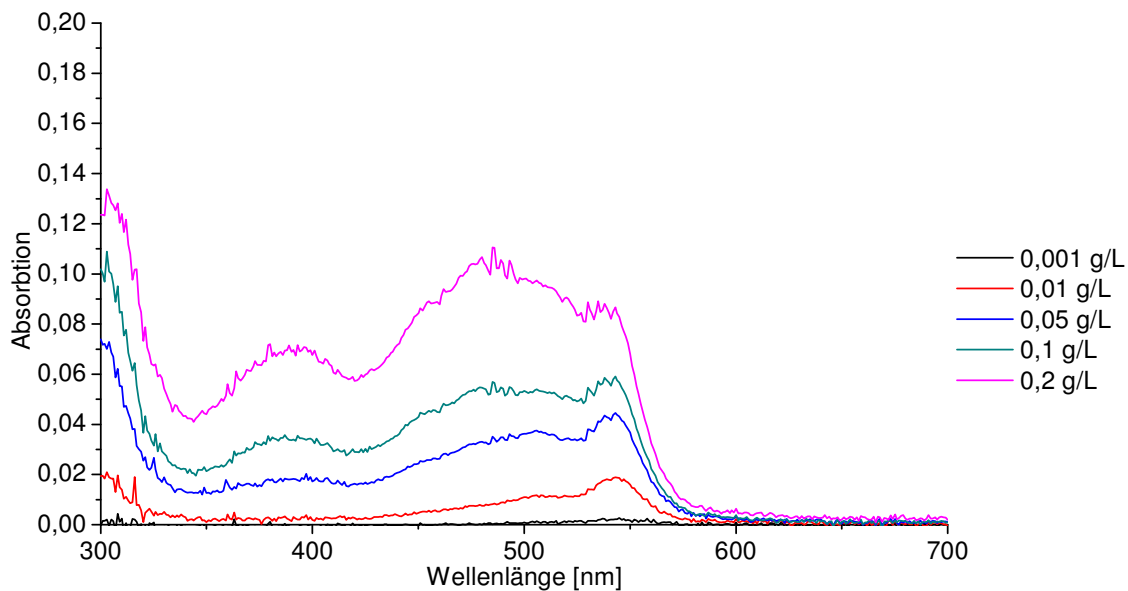
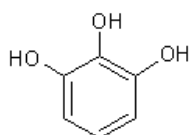
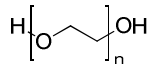


Abbildung 127: UV-Vis-Spektren von Erythrosin B in Ethylacetat für verschiedene Konzentrationen.

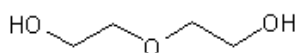
8.6 Strukturen der verwendeten Monomere



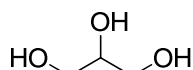
Pyrogallol



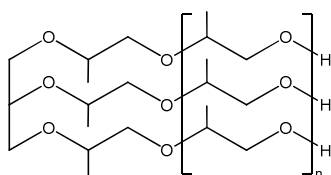
PEG



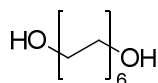
DEG



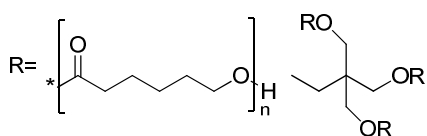
Glycerin



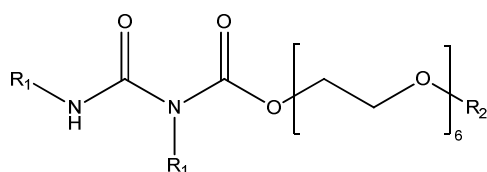
PPG



Dodecandiol



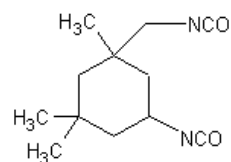
PCL Triol

R₁ = HDI trimer

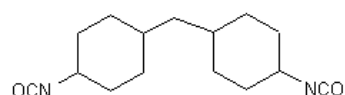
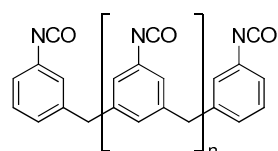
Bayhydur 304



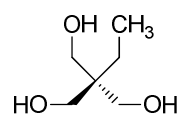
HDI



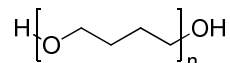
IPDI

H₁₂MDI

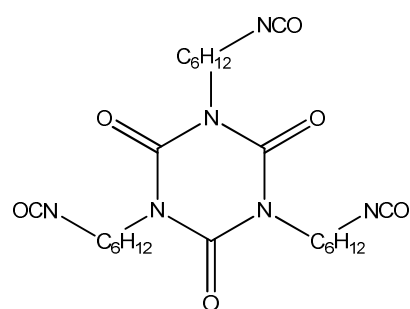
PMDI (Voranol M600)



TMP



PTHF



Desmodur N3600

8.7 Tabelle der Rezepturen der entwickelten Polyurethanen

Tabelle 52: Rezepturen der entwickelten Polyurethane für 50 mL Reaktionslösung (Teil 1).

PU-Nr.	Komponente	Mol%	Gew.-%	M [g]	V [µL]
PU-001D	EA		70,00%	37,51	
	Kat		0,02%		23
	PMDI	50%	13,76%	13,25	
	PPG 1000	25%	14,85%	14,30	
	Glycerin	25%	1,37%	1,32	
PU-002A	EA		70,00%	37,20	
	Kat		0,47%		264
	PMDI	50%	9,35%	4,46	
	PPG 1000	50%	20,18%	9,64	
PU-003G	THF		70%	33,16	
	Kat		0,01%		5,6
	PMDI	25%	7,44%	3,53	
	HDI	25%	4,46%	2,11	
	PPG 1000	25%	16,07%	7,61	
	Glycerin	25%	2,03%	0,96	
PU-004C	THF		70,00%	33,57	
	Kat		1,00%		565
	PMDI	25%	12,68%	6,08	
	HDI	25%	7,60%	3,64	
	DEG	50%	8,72%	4,18	
PU-005B	THF		70,00%	33,20	
	Kat		1,00%		559
	PMDI	25%	12,46%	5,25	
	HMDI	25%	7,47%	4,91	
	DEG	50%	8,57%	3,61	
PU-006A	THF		70,00%	33,27	
	Kat		0,47%		263
	PMDI	25%	11,91%	5,66	
	IPDI	25%	9,43%	4,48	
	DEG	50%	8,19%	3,89	
PU-007D	THF		70,00	33,29	
	Kat		0,01%		5,6
	PMDI	50%	11,00%	5,23	
	PPG 1000	25%	11,87%	5,65	
	PEG 400	25%	7,12%	3,39	
PU-008D	THF		70,00%	41,02	
	Kat		0,00%		0,0
	PMDI	50%	5,72%	2,61	
	PEG 400	25%	3,71%	1,69	
	Glycerin	25%	0,57%	0,26	
PU-009A	THF		70,00%	33,04	
	Kat		0,47%		261
	PMDI	25%	7,46%	3,52	
	HDI	25%	4,47%	2,11	
	PPG 1000	25%	16,11%	7,61	
	Glycerin	25%	1,48%	0,70	

Tabelle 53: : Rezepturen der entwickelten Polyurethane für 50 mL Reaktionslösung (Teil 2).

PU-Nr.	Komponente	Mol%	Gew.-%	M [g]	V [µL]
PU-012F	THF		70,00%	33,43	
	Kat		0,03		16,9
	PMDI	50%	13,53%	6,46	
	PPG 1000	25%	14,60%	6,97	
	Pyrogallol	25%	1,84%	0,88	
PU-015C	THF		70,00%	33,62	
	Kat		0,10%		56,6
	PMDI	50%	13,72%	6,59	
	PEG Triol	25%	14,81%	7,11	
	Glycerin	25%	1,36%	0,66	
PU-016B	THF		70,00%	33,42	
	Kat		0,10%		56,2
	PMDI	50%	14,44%	6,89	
	PCL Triol	25%	14,03%	6,70	
	Glycerin	25%	1,44%	0,69	
PU-017D	THF		70,00%	33,47	
	Kat		0,0%		28,2
	PMDI	50%	21,04%	10,15	
	PEG 200	25%	6,81%	3,29	
	Glycerin	25%	2,10%	1,01	
PU-018B	THF		70,00%	33,47	
	Kat		0,07%		39,4
	PMDI	50%	19,90%	9,51	
	PTHF 250	25%	8,05%	3,85	
	Glycerin	25%	1,98%	0,95	
PU-019	THF		70,00%	33,78	
	Kat		0,07%		39,8
	PMDI	50%	21,03%	10,15	
	Dodecandiol	25%	6,81%	3,29	
	Glycerin	25%	2,09%	1,01	
PU-024A	THF		70,00%	33,14	
	Kat		2,00%		1115
	Desmodur	50%	22,82%	10,80	
	TMP	50%	5,16%	2,45	
PU-025A	THF		70,00%	33,15	
	Kat		2,00%		1116
	Bayhydur	50%	22,82%	10,80	
	TMP	50%	5,18%	2,45	
PU-026A	THF		70,00%	33,31	
	Kat		2,00%		1121
	Desmodur	50%	24,27%	11,55	
	Glycerin	50%	3,73%	1,77	
PU-027A	THF		70,00%	33,30	
	Kat		2,00%		1121
	Bayhydur	50%	24,97%	11,88	
	Glycerin	50%	3,03%	1,44	

8.8 Publikationsliste

Vorträge:

09/2012, London C. Kuhn, M. Ulbricht
„Thin-film polyurethane composite nanofiltration
membranes“
EURO Membrane 2012
gefördert durch ein Reisestipendium der European
Membrane Society

Poster:

07/2011, Amsterdam C. Kuhn, M. Ulbricht
„Thin-film polyurethane composite nanofiltration
membranes“
ICOM 2011 (International Congress on Membranes
Membrane Processes)

10/2010, London C. Kuhn, M. Ulbricht
„Thin-film polyurethane composite nanofiltration
membranes“
Organic Solvent Nanofiltration 2010

06/2010, Bukarest C. Kuhn, M. Ulbricht
„Thin-film polyurethane composite nanofiltration
membranes“
XXVII Summer School

8.9 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.